

Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Cotutelle internationale avec :

Faculté des Sciences de Sfax

Présentée et soutenue par :

Ines BOUAZIZ KARIME

Le 09/09/2014

Titre :

Traitement de solutions organiques diluées par couplage
adsorption-oxydation électrochimique

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED MEGEP : Génie des procédés et de l'Environnement

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (LGC) et Laboratoire d'Electrochimie et Environnement (Lee)

Directeur(s) de Thèse :

Karine GROENEN-SERRANO et Ridha ABDELHEDI

Rapporteurs :

Mehmet OTURAN et Salah AMMAR

Autre(s) membre(s) du jury :

Enric BRILLAS, Marie-Hélène MANERO , André SAVALL

A mon mari Karim,

Tu as su te montrer patient, compréhensif et encourageant. Je t'offre en guise de reconnaissance ce travail qui, sans ton aide, ta générosité infinie, tes encouragements n'aurait vu le jour.

Nulle dédicace ne pourrait exprimer mes sentiments et mon profond attachement.

A celle que tous les sentiments de gratitude,

De respect et de reconnaissance ne suffisent

Pour récompenser ses sacrifices

A ma très chère mère Niçaf,

Source d'amour, de bonheur et de douceur

A celui qui est digne de respect et de gratitude,

A mon très cher père Naim, symbole de sacrifice et de courage

A ma sœur Imen, mon beau frère Saber et ma petite nièce Ranim,

A mes beaux parents,

A tous ceux que j'aime et qui ont une pensée pour moi.

Remerciements

Ce travail entre dans le cadre de la préparation d'une thèse en cotutelle réalisée au sein du Laboratoire d'Electrochimie et Environnement à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax sous la direction du Professeur **Ridha ABDELHEDI** et au Laboratoire de Génie Chimique à l'Université Paul Sabatier à Toulouse sous la direction du Professeure **Béatrice BISCANS**.

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à Monsieur le Professeur **Ridha ABDELHEDI**. Je peux maintenant lui dire quelle a été ma joie de préparer une thèse sous sa direction. Sa disponibilité tout au long de ces années de recherche, ses critiques judicieuses, son attention inlassable, ses qualités humaines, son soutien moral et son enthousiasme de chercheur ont instauré une ambiance propice au travail. Qu'il accepte mes sincères remerciements empreints de mon profond respect.

Mes vifs remerciements s'adressent aussi à ma directrice de thèse, le Professeure **Karine GROENEN SERRANO** qui n'a épargné aucun effort pour mener à bien ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance pour l'encadrement efficace, ses qualités humaines, ses encouragements, son aide et les conseils qu'elle m'a prodigués tout au long de ce travail.

Je souhaiterais également remercier le Professeur émérite **André SAVALL** pour sa disponibilité, son écoute, ses conseils ainsi que son caractère pausé. J'ai beaucoup apprécié travailler avec vous : votre démarche scientifique m'a permis d'avancer et de mieux comprendre de nombreux phénomènes.

Que Monsieur **Mehmet A. OTURAN**, Professeur à l'université de Marne-La-Vallée et Monsieur **Salah AMMAR**, Professeur à la Faculté des Sciences de Bizerte trouvent ici l'expression de mes remerciements les meilleurs d'avoir accepté de rapporter ce travail.

Je remercie également Monsieur **Enric BRILLAS**, Professeur à l'Université de Barcelone, ainsi qu'à Madame **Marie-Hélène MANERO**, Professeure à l'Institut Universitaire de Technologie de Toulouse d'avoir accepté d'être membre de jury de cette thèse.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Monsieur **Morched HAMZA** pour le temps qu'il m'a consacré, sa serviabilité et sa grande gentillesse.

Je remercie également Monsieur **Abdessalem OMRI**, Mademoiselle **Wiem HAMZA** et Madame **Christelle CHIRON** pour leurs aides à mener bien les analyses qui m'étaient indispensables.

Je tiens à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont aidé à réaliser ce travail en particulier les membres du laboratoire d'Electrochimie et Environnement et le Laboratoire de Génie Chimique, **Emna, Chahla, Raouia, Najoua, Fahima, Amir, Olfa, Souhel, Audrey, Dancheng, Raluca, Soumaya**...et tous ceux que j'oublie.

Je voudrais également remercier Madame et Monsieur **LABORDE** pour m'avoir accueilli chez eux durant mes stages en France, pour leurs gentillesse et leurs qualités humaines.

Un grand merci à mes amies, en particulier **Nesrine, Nouha, Salma, Olfa, Manel, Afifa**... qui ont eu confiance en moi et qui, par leur présence et leur soutien, m'ont aidée à surmonter certains moments difficile.

Ce travail n'aurait jamais pu se réaliser sans le soutien continu de ma famille et sans leur éducation basée sur des valeurs morales fondées sur le respect des autres et du travail. Que cette thèse apporte la fierté méritée à ma maman adorable **Niçaf**, mon chère papa **Naim** et ma sœur chérie **Imen**.

Merci à mon chéri **Karim**, l'homme qui partage ma vie, pour son amour, son soutien indéfectible et sa patience tout au long de ces années d'études passées en Tunisie et en France. Il m'a donné la plus belle preuve d'amour en acceptant, malgré les nombreux sacrifices, que mon souhait de progresser se réalise.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	7
I-1 Introduction.....	7
I-2 La pollution de l'eau.....	7
I-2-1- Sources de la pollution.....	7
I-2-2- Types de polluants	7
I-3 Les polluants organiques et leurs impacts environnementaux	8
I-3-1- Bioaccumulation	9
I-3-2- Toxicité	9
I-4 Législation sur l'environnement.....	10
I-5 Les principales méthodes de traitement	13
I-5-1- Méthodes biologiques	13
I-5-2- Méthodes physiques.....	13
I-5-3- Méthodes thermiques	16
I-5-4- Méthodes chimiques	16
I-6 L'oxydation électrochimique pour la dépollution	17
I-6-1- Electrochimie indirecte: Electro-Fenton.....	17
I-6-2- Electrochimie directe: Oxydation anodique	18
I-7 Mécanismes de l'oxydation électrochimique d'un composé organique en solution aqueuse	20
I-7-1- Oxydation directe.....	20
I-7-2- Electrocatalyse	20
I-8 Les matériaux d'électrodes	22
I-9 Spécificité de la technique électrochimique appliquée à la dépollution	24

I-9-1- Considérations théoriques	24
I-9-2- Limitation par le transfert de masse.....	25
I-10 Méthodes proposées pour améliorer l'efficacité du traitement électrochimique	29
I-10-1- Oxydation anodique indirecte	29
I-10-2- Electrodes de grande surface	29
I-10-3- Electro-polymérisation.....	30
I-10-4- Procédés hybrides	30
I-11 Couplage adsorption/dégradation électrochimique	31
I-12 Différents types d'adsorbants	35
I-12-1- Adsorbants industriels.....	35
I-12-2- Bioadsorbants.....	38
I-13 Processus de transport dans les adsorbants	41
I-14 Différents types d'adsorption	42
I-15 Isotherme d'adsorption	43
I-16 Conclusion	44
I-17 Références.....	45
CHAPITRE II : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	57
II-1 Produits utilisés	57
II-1-1- Choix des molécules étudiées.....	57
II-1-2- Réactifs	58
II-1-3- Matériaux adsorbants étudiés	59
II-2 Dispositifs expérimentaux.....	59
II-2-1- Adsorption	59
II-2-2- Désorption.....	65
II-2-3- Etude électrochimique	65
II-3 Les méthodes analytiques.....	70
II-3-1- Spectrophotométrie UV/Visible	70
II-3-2- Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC).....	72

II-3-3- Le carbone Organique Total (COT)	73
II-3-4- La Demande Chimique en Oxygène (DCO)	74
II-4- Les méthodes de caractérisation des adsorbants (sciure de bois)	75
II-4-1- Surface spécifique.....	76
II-4-2- Caractérisation de la fonctionnalité de surface par spectroscopie IR.....	77
II-5- Références	78
CHAPITRE III : COMPARAISON DES PERFORMANCES DE DIFFERENTS ADSORBANTS POUR L'ETUDE DU COUPLAGE ADSORPTION DEGRADATION ELECTROCHIMIQUE	81
Partie 1 : Etude du couplage Adsorption-Dégradation électrochimique du phénol.....	81
III-1 Introduction.....	81
III-2 Choix des adsorbants	81
III-3 Cinétiques d'adsorption du phénol	82
III-3-1- Modélisation de la cinétique d'adsorption	84
III-4 Isothermes d'adsorption.....	86
III-4-1- Modèle de Freundlich.....	87
III-4-2- Modèle de Langmuir	88
III-5 Etude de la désorption du phénol.....	90
III-5-1- Cinétiques de désorption	91
III-5-2- Influence de la masse du charbon actif sur la désorption du phénol	94
III-5-3- Influence de la température sur la désorption du phénol	95
III-5-4- Cycle adsorption/désorption multiple	95
III-6 Régénération des adsorbants par voie électrochimique.....	96
III-6-1- Etude de l'oxydation du phénol	96
III-6-2- Modélisation de la dégradation du phénol en présence de la sciure	99
III-6-3- Cycles adsorption/régénération.....	102
III-6-4- Effet du temps d'électrolyse sur la régénération de la sciure de bois..	103

III-7 Etude du comportement électrochimique du charbon actif par voltamétrie cyclique.....	104
III-7-1- Oxydation du phénol sur la pâte en charbon actif.....	104
III-7-2- Comportement électrochimique du charbon actif issu après désorption multiple.....	105
III-8 Conclusion	106
Partie 2 : Etude du couplage Adsorption-Dégradation électrochimique du bleu de méthylène	108
III-1 Introduction.....	108
III-2 Cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène.....	108
III-3 Isothermes d'adsorption.....	110
III-3-1- Comparaison des isothermes d'adsorption du BM sur les différents adsorbants à 30°C.....	110
III-3-2- Effet de la température/paramètres thermodynamiques.....	112
III-4 Désorption du bleu de méthylène	116
III-4-1- Désorption simple.....	116
III-4-2- Désorption multiple.....	119
III-5 Dégradation électrochimique du bleu de méthylène	120
III-6 Régénération des adsorbants par voie électrochimique.....	122
III-6-1- Oxydation du bleu de méthylène.....	122
III-6-2- Modélisation de la dégradation du bleu de méthylène en présence de la sciure de bois	125
III-6-3- Comparaison des efficacités de régénération des différents adsorbants	125
III-6-4- Cycles adsorption/régénération.....	129
III-7 Conclusion	130
Conclusion.....	131
Références bibliographiques	132

CHAPITRE IV : ETUDE DE L'ACTIVATION LA SCIURE DE BOIS ET OPTIMISATION.....	139
IV-1 Electrolyse de l'électrolyte en présence de sciure de bois brute	139
IV-2 Evolution des propriétés physico-chimiques de la sciure de bois	140
IV-2-1- Surface spécifique de la sciure.....	140
IV-2-2- Caractérisation des fonctions chimiques de surface	140
IV-3 Etude de la réduction électrochimique de la sciure de bois sous polarisation cathodique.....	142
IV-3-1- Méthodologie et dispositif expérimental	142
IV-3-2- Effet de l'intensité du courant et du temps de traitement sur la capacité d'adsorption de la sciure de bois	144
IV-4 Optimisation de la régénération électrochimique de la sciure de bois	146
IV-4-1- Application des plans de Doehlert	147
IV-4-2- Analyse de la variance	150
IV-4-3- Exploitation du modèle	151
IV-5 Etude de la faisabilité de la régénération électrochimique dans un faible volume	155
IV-6 Proposition d'un montage de couplage	157
IV-7 Conclusion	158
IV-8 Références bibliographiques.....	160
CONCLUSION GENERALE	161
Annexe 1 : Chromatogrammes de solutions au cours de l'électrolyse.....	167
Annexe 2 : Consommation énergétique.....	169
Annexe 3 : Plans d'expériences : rappels théoriques.....	171
NOMENCLATURE	176

LISTE DES FIGURES

Chapitre I- Etude bibliographique

Figure I-1 : Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques dans un cours d'eau.

Figure I-2 : Les opérations de filtration membranaire selon la taille des pores et des espèces retenues.

Figure I-3 : Application des technologies en fonction de la teneur en matière organique.

Figure I-4 : Stratégie de traitement des effluents industriels.

Figure I-5 : Les différentes étapes d'une réaction électrochimique.

Figure I-6 : Schéma du montage couplant l'adsorption, la désorption et l'oxydation électrochimique.

Figure I-7 : Représentation schématique de la structure du charbon actif.

Figure I-8 : Groupements chimiques pouvant exister en surface des charbons actifs.

Figure I-9 : Représentation des groupements fonctionnels présents en surface du charbon actif en fonction du pH de la solution aqueuse.

Figure I-10 : Micrographie MEB de la surface de sciure de bois de peuplier.

Figure I-11 : Schéma du mécanisme de transport en adsorption.

Figure I-12 : Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure.

Chapitre II- Dispositifs expérimentaux

Figure II-1 : Structure chimique du bleu de méthylène (BM).

Figure II-2 : Structure chimique du Phénol.

Figure II-3 : Montage de la cellule batch.

Figure II-4 : Dispositif expérimental du système d'agitation multiposte utilisé pour l'adsorption batch.

Figure II-5 : Dispositif expérimental utilisé pour l'adsorption sur colonne.

Figure II-6 : Montage du réacteur à recirculation.

Figure II-7 : Cellule électrochimique DiaCell®.

Figure II-8 : Schéma de la cellule électrochimique batch utilisée pour les régénérations électrochimiques.

Figure II-9 : Montage à trois électrodes.

Figure II-10 : Courbe d'étalonnage du phénol en solution aqueuse.

Figure II-11 : Courbe d'étalonnage du BM en solution aqueuse.

Chapitre III- Comparaison des performances de différents adsorbants pour l'étude du couplage adsorption dégradation électrochimique

Figure III-1 : Cinétiques d'adsorption du phénol sur charbon actif (a) et sur sciure de bois (b) à 30°C.

Figure III-2 : Application du modèle cinétique de pseudo-second ordre aux résultats des cinétiques d'adsorption du phénol sur charbon actif (a) et sur la sciure de bois (b) à 30°C.

Figure III-3 : Données expérimentales et modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption du phénol sur le charbon actif et sur la sciure de bois à 30°C.

Figure III-4 : Linéarisation des équations de Freundlich pour l'adsorption du phénol sur charbon actif et sur sciure de bois à 30°C.

Figure III-5 : Linéarisation des équations de Langmuir pour l'adsorption du phénol sur charbon actif et sur sciure de bois à 30°C.

Figure III-6 : Cinétiques de désorption du phénol préalablement retenu sur charbon actif (a) et sur sciure de bois (b) à 30°C.

Figure III-7 : Variation de la concentration du phénol désorbée en fonction du temps. En encart : variation temporelle du ratio $q(t)/q^0$ pour les points expérimentaux (symboles) et le modèle (ligne continue) d'après Johnson.

Figure III-8 : Influence de la masse du charbon actif sur la désorption du phénol à 30°C.

Figure III-9 : Influence de la température sur la désorption du phénol.

Figure III-10 : Variation du pourcentage de phénol désorbé en fonction des étapes de désorption.

Figure III-11 : (a) Comparaison de l'évolution de la concentration du phénol en fonction du temps d'électrolyse en présence (1) et en absence du charbon actif (2). L'insert (3) représente l'évolution de la concentration du p-benzoquinone au cours de l'électrolyse. (b) Comparaison de l'évolution de la concentration du phénol en fonction du temps d'électrolyse en présence (4) et en absence de la sciure de bois (5).

Figure III-12 : Evolution de la concentration du phénol en fonction du temps d'électrolyse en présence (a) et en absence de la sciure de bois (b). Pour les points expérimentaux (symboles) et les modèles (lignes).

Figure III-13 : Evolution de l'efficacité de régénération du charbon actif et de la sciure de bois en fonction des cycles d'adsorption et de régénération.

Figure III-14 : Effet de la durée d'électrolyse sur l'efficacité de régénération de la sciure de bois.

Figure III-15 : Voltamétrie cyclique d'une solution de phénol (0,1 M), vitesse de balayage 50 mV/s, électrode de travail en charbon actif, contre électrode en platine, électrode de référence (Hg /HgSO₄/ K₂SO₄), électrolyte Na₂SO₄ (0,5M).

Figure III-16 : Voltamogrammes successifs obtenus sur charbon actif en pâte après désorption multiple. Contre électrode en platine, électrode de référence (Hg /HgSO₄/ K₂SO₄), électrolyte Na₂SO₄ (0,5M), vitesse de balayage 50 mV/s.

Figure III-17 : Cinétiques d'adsorption du BM sur la sciure de bois (×) et sur le Nyex® (□) à 30°C. Insert : Application du modèle cinétique du pseudo second ordre.

Figure III-18 : Données expérimentales et modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption du BM sur la sciure de bois et le Nyex® à 30°C. Insert : Linéarisation des équations de Langmuir.

Figure III-19: Données expérimentales (symboles) et courbes calculées selon l'isotherme de Langmuir du BM sur la sciure de bois à 30, 40 et 50°C.

Figure III-20 : Représentation de ΔG° en fonction de la température (T).

Figure III-21 : Cinétiques de désorption du BM préalablement retenu sur charbon actif, Nyex® et sciure de bois à 30°C.

Figure III-22 : Variation de la concentration du BM désorbée en fonction du temps. En encart : variation temporelle du ratio $q(t)/q^0$ pour les points expérimentaux (symboles) et le modèle (ligne continue) d'après Johnson et Weber.

Figure III-23 : Variation du pourcentage du BM désorbé en fonction des étapes de désorption.

Figure III-24 : Variation du rapport $([BM]/[BM]^0)$ en fonction du temps d'électrolyse.

Figure III-25 : Variation des rapports $([BM]/[BM]^0)$, (COT/COT^0) et (DCO/DCO^0) en fonction du temps d'électrolyse.

Figure III-26 : Variation des concentrations du BM en fonction du temps d'électrolyse en présence des adsorbants.

Figure III-27 : Comparaison de l'évolution de la concentration du BM en fonction du temps d'électrolyse en présence et en absence de la sciure de bois (symboles) et les modèles appliqués (lignes).

Figure III-28 : Comparaison des efficacités de régénération des différents adsorbants en fonction du temps d'électrolyse et de la densité du courant appliquée.

Figure III-29 : Evolution de l'efficacité de régénération de la sciure de bois en fonction des cycles d'adsorption et de régénération.

Chapitre IV- Etude de l'activation la sciure de bois et optimisation

Figure IV-1 : Spectres IRTF pour trois échantillons de sciure de bois : (1) brute, (2) après la 1^{ère} régénération électrochimique, (3) après la 5^{ème} régénération électrochimique.

Figure IV-2 : (a) Schéma de la cellule électrochimique utilisée pour la polarisation cathodique de la sciure de bois. (b) Zoom de la cathode.

Figure IV-3 : Evolution de l'efficacité de la polarisation cathodique en fonction du temps d'électrolyse à différentes intensités de courant.

Figure IV-4 : (a) Variation de l'efficacité de régénération de la sciure de bois en fonction de la densité de courant et du temps d'électrolyse. (b) Courbes d'isoréponses de l'efficacité de régénération dans le plan (I, temps).

Figure IV-5 : (a) Variation de la concentration du BM en fonction de la densité de courant et du temps d'électrolyse. (b) Courbes d'isoréponses de la concentration restante de BM dans le plan (I, temps).

Figure IV-6 : Choix des conditions optimales (a) Courbes d'isoréponses de l'efficacité de régénération de la sciure. (b) Courbes d'isoréponses de la concentration restante de BM. (c) Superposition des deux courbes d'isoréponses.

Figure IV-7 : Comparaison des efficacités de régénérations de sciure de bois obtenue avec la cathode usagée (cathode 1) et la nouvelle cathode (cathode 2).

Figure IV-8 : Efficacité de régénération de la sciure de bois obtenue dans un faible volume de solution à différents temps d'électrolyse.

Figure IV-9 : Schéma du montage couplant l'adsorption et la régénération électrochimique.

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I- Etude bibliographique

Tableau I-1 : Norme tunisienne (NT 106.02) des rejets d'effluents.

Tableau I-2 : Réglementation industrielle générale concernant la qualité de l'eau, source rapport parlementaire annexe 35 p. 101.

Tableau I-3 : Caractéristiques d'adsorption des polluants organiques sur différentes variétés de charbon actif.

Tableau I-4 : Couples redox dans la région de décharge de l'eau.

Tableau I-5 : Surtension de dégagement d'oxygène de quelques matériaux d'anode à 1 A/m^2 en milieu acide.

Tableau I-6 : Densités de courant limite pour différentes concentrations en phénol.

Tableau I-7 : Calcul des temps d'électrolyse pour différentes taux de conversion en DCO.

Tableau I-8 : Calcul du temps d'électrolyse d'un effluent avant et après l'étape de pré-concentration par adsorption pour une conversion de 90% de la DCO, par l'Equation I-13.

Tableau I-9 : Les valeurs des capacités d'adsorption et des efficacités de régénérations trouvées par Brown et coll.

Tableau I-10 : Analyse chimique de surface de la sciure de bois « Mansonia ».

Tableau I-11 : Etudes portant sur l'adsorption de polluants organiques sur différents types de sciure de bois.

Chapitre II- Dispositifs expérimentaux

Tableau II-1 : Produits chimiques utilisés dans cette étude.

Tableau II-2 : Principales caractéristiques du charbon actif Merck 2514.

Tableau II-3 : Conditions opératoires des adsorptions réalisées en cellule type batch.

Tableau II-4 : Caractéristiques spectroscopiques des polluants étudiés.

Tableau II-5 : Gradients de concentration de l'acétonitrile dans l'éluant pour l'analyse avec la colonne PRP-X 300.

Tableau II-6 : Temps de rétention des composés organiques aromatiques et des acides carboxyliques analysés avec la colonne PRP-X 300 avec un gradient d'éluant acétonitrile / acide sulfurique au débit de 1,3 mL/min.

Chapitre III- Comparaison des performances de différents adsorbants pour l'étude du couplage adsorption dégradation électrochimique

Tableau III-1 : Capacités maximales d'adsorption du phénol sur les différents matériaux adsorbants étudiés à température ambiante (environ 30°C) obtenues sur colonne.

Tableau III-2 : Paramètres cinétiques des modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre.

Tableau III-3 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour la modélisation des isothermes d'adsorption du phénol sur charbon actif et sciure de bois à 30°C.

Tableau III-4 : Paramètres obtenus à partir des valeurs de concentration de phénol désorbé au cours du temps.

Tableau III-5 : Paramètres cinétiques des modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre pour l'adsorption du BM sur la sciure de bois et le Nyex® à 30°C.

Tableau III-6 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour la modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur sciure de bois, charbon actif et Nyex® à 30°C.

Tableau III-7 : Paramètres des modèles de Langmuir pour l'adsorption du BM sur la sciure de bois à 30, 40 et 50°C.

Tableau III-8 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur la sciure de bois.

Tableau III-9 : Comparaison des paramètres de désorption du BM du charbon actif, Nyex® et sciure de bois à 30°C dans 200 mL de Na₂SO₄ (0,1M).

Tableau III-10: Paramètres obtenus à partir des valeurs de concentration de BM désorbé au cours du temps.

Tableau III-11 : Comparaison des capacités d'adsorption des trois adsorbants avant (Q_i) et après régénération électrochimique (Q_r) à une densité de courant égale à 0,215 A/cm² et temps de régénération égal à 616 min.

Chapitre IV- Etude de l'activation la sciure de bois et optimisation

Tableau IV-1 : Domaine expérimental de la régénération électrochimique de la sciure de bois saturée en BM.

Tableau IV-2 : Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux.

Tableau IV-3 : Analyse de la variance de la réponse : efficacité de régénération de la sciure de bois.

Tableau IV-4 : Analyse de la variance de la réponse : concentration restante de BM.

Tableau IV-5 : Conditions expérimentales des régénérations électrochimiques de la sciure de bois, saturée en BM, effectuées dans le faible et le grand volume de solution électrolytique.

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, l'eau est considérée comme une richesse rare qu'il est indispensable de protéger. Or, l'augmentation des activités industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. Ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau. Les rejets industriels et hospitaliers contenant des produits toxiques et/ou bioréfractaires sont devenus très préoccupants ce qui a provoqué une large prise de conscience et conduit les législations à une plus grande sévérité au regard des limites tolérées. Malgré l'amélioration continue des procédés ou des comportements humains, les techniques de traitement des pollutions inévitables se heurtent encore à des difficultés car il n'existe pas de méthodes universelles de traitement. Parmi les effluents aqueux, ceux contenant des polluants organiques toxiques posent des difficultés technologiques spécifiques. Le procédé de traitement le plus répandu des rejets organiques est la voie biologique qui se base sur l'activité métabolique des microorganismes permettant le traitement et la dégradation des polluants organiques présents dans l'eau. Toutefois, ces micro-organismes se trouvent inadaptés devant une charge polluante bioréfractaire ou toxique. Les méthodes traditionnelles de traitement telles que l'incinération, la voie chimique classique faisant appel à des oxydants du type oxygène, ozone ou l'eau oxygénée se heurtent à divers inconvénients en termes de faisabilité, d'efficacité et de coût. En dépit de leur efficacité, les procédés d'épuration physico-chimique ne font que transférer la pollution en donnant lieu à des boues ou des résidus nécessitant eux même un post traitement ce qui augmente en conséquence le coût du traitement.

Durant la dernière décennie, beaucoup de recherches ont porté sur une nouvelle classe de techniques d'oxydation: les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces technologies ont prouvé et montré leur efficacité face à divers polluants réfractaires et toxiques ; elles reposent sur la formation des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) ayant un fort pouvoir oxydant qui les rend capables de dégrader d'une manière non sélective et rapide les polluants organiques. Les POA incluent divers procédés notamment les méthodes d'oxydation électrochimique. La technique électrochimique apparaît comme une solution propre et appropriée pour les problèmes de traitement de dépollution du fait qu'elle ne nécessite aucun ajout d'oxydant chimique et ne génère pas de produits secondaires (ou très peu) exigeant une intervention ultérieure. L'application de la technique électrochimique au traitement des effluents organiques toxiques peut être envisagée soit comme un prétraitement pour transformer les produits bioréfractaires

en produits biodégradables soit comme un traitement final par une dégradation totale en dioxyde de carbone et eau (minéralisation).

Tous les matériaux d'électrodes ne permettent pas de produire, avec la même efficacité, les oxydants et notamment les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$). Le matériau de l'anode constitue alors le verrou technologique de ce procédé. Pour cela, il convient de choisir une anode à surtension de dégagement d'oxygène élevée pour que l'oxydation des composés organiques l'emporte sur le dégagement d'oxygène. Dans les années 90, un nouveau matériau est apparu : le diamant dopé au bore (DDB), celui-ci possède une surtension de dégagement d'oxygène plus importante que les oxydes de métaux utilisés à cette même époque SnO_2 ou PbO_2 par exemple. Ceci permet, sous polarisation positive dans la région de l'oxydation de l'eau, la possibilité de générer des radicaux hydroxyles très peu adsorbés en surface, donc particulièrement actifs pour l'oxydation par transfert d'atomes d'oxygène (minéralisation). L'utilisation du DDB a prouvé son efficacité pour la minéralisation des composés organiques et a démontré une forte inertie chimique en milieux acides et basiques. Cette anode semble plus performante que les autres pour minéraliser les composés organiques. En ce sens, ce travail vise à présenter une étude de la dégradation de polluants organiques sur une électrode en DDB.

Cependant l'application de la méthode électrochimique pour le traitement d'effluents aqueux dilués se heurte à un problème d'efficacité, lié à la limitation du processus d'électrodes par le transfert de matière en raison des faibles concentrations rencontrées pour certaines pollutions. Pour contourner cette limitation inhérente à une faible concentration, il est possible de générer électrochimiquement un oxydant puissant et suffisamment stable tels que HClO , HBrO ou H_2O_2 pouvant diffuser en solution et réagir par la suite en solution avec les polluants. Cependant, cette méthode peut présenter des inconvénients tels que l'ajout d'une concentration notable d'un réactif (Cl^- par exemple) et la formation d'organohalogénés toxiques.

Parmi les méthodes physico-chimiques qu'il est envisageable de coupler à l'électrochimie l'adsorption présente un réel intérêt. L'adsorption sur charbon actif (CA) est une technologie qui a trouvé de nombreuses applications pour le traitement d'effluents aqueux industriels en particulier pour séparer des composés toxiques, réfractaires et non biodégradables. Lorsque l'adsorbant est saturé il est généralement détruit par incinération ou déposé en décharge, deux voies coûteuses du point de vue économique ou environnemental. Pour ces raisons des techniques de réactivation ont été mises au point pour réutiliser les adsorbants tels que les charbons actifs. La technique de réactivation d'un adsorbant devrait

idéalement ne pas modifier sa structure mais en pratique les méthodes de désorption thermiques, par solvant ou par oxydation chimique altèrent les propriétés des adsorbants et leur capacité d'adsorption décroît rapidement lorsque le nombre de cycles de régénération augmente. Bien moins fréquemment étudiées, les méthodes de régénération électrochimique apparaissent depuis une vingtaine d'années comme une alternative prometteuse. En effet, elles peuvent être mises en œuvre sur site à petite échelle contrairement à la régénération thermique qui est très répandue mais qui ne peut pas être utilisée sur des sites industriels de petite taille ou même de taille moyenne pour des raisons économiques.

La technique privilégiée dans le cadre de cette thèse se résume au couplage de l'adsorption-désorption à l'électrochimie. L'adsorption et l'oxydation électrochimique sont reconnues comme étant efficaces dans des domaines différents de concentration de pollution organique : faibles DCO (< 200 mg/L) pour l'adsorption et DCO relativement élevées pour l'oxydation électrochimique. L'intérêt du couplage est évident car il permet de fixer sur un faible volume d'adsorbant approprié un polluant dilué dans un grand volume d'eau. Au cours de l'étape suivante (régénération), l'adsorbant saturé est mis en contact avec un faible volume d'électrolyte afin d'assurer la densité de flux de matière la plus élevée possible sur l'électrode. L'étude d'un tel couplage implique donc des mesures cinétiques au cours des phases d'adsorption puis désorption-régénération électrochimique. Or il est connu que la vitesse d'adsorption ou désorption des composés organiques sur charbon actif est gouvernée par la diffusion à l'intérieur des particules, ce qui nécessite des longues périodes d'adsorption ou de régénération : plusieurs heures à plusieurs jours dans le cas du charbon actif qui est très poreux. Ce ci suggère l'utilisation d'adsorbants peu poreux qui éliminent la diffusion intraparticulaire. Parmi ces adsorbants on rencontre des produits bon marché, généralement des produits naturels tels que les sciures de bois, ou bien des poudres de charbon non poreux (NyexTM). Cet adsorbant est présenté comme pouvant être totalement et rapidement régénéré par oxydation électrochimique.

Notons que durant les deux dernières décennies, de nombreux chercheurs se sont focalisés sur la préparation de certains adsorbants à partir de déchets naturels d'arbres fruitiers ou encore la sciure de bois. L'utilisation des bioadsorbants, disponibles et avec un coût de revient très faible, a montré ses preuves comme alternatives aux adsorbants traditionnels coûteux. Toutefois ces adsorbants présentent la spécificité de ne pas être des conducteurs électriques, contrairement aux charbons poreux ou non poreux.

Cette étude s'inscrit dans le cadre du traitement des polluants organiques présents à faibles concentrations dans les rejets industriels par le couplage adsorption-oxydation

électrochimique sur une électrode en DDB. Les composés modèles étudiés sont le phénol et le bleu de méthylène (BM). Il s'agit de séparer ces polluants par adsorption, trois adsorbants seront étudiés: charbon actif, Nyex® et sciure de bois puis régénérer les adsorbants par désorption tout en oxydant le composé organique.

Dans le premier Chapitre, les différentes sources et types de pollutions ainsi qu'un aperçu sur les différents procédés de traitement seront présentés. L'électrochimie sera située parmi les techniques alternatives aux procédés classiques. Un aperçu sur la spécificité de cette technique pour le traitement des effluents sera donné. Un état de lieu des principaux travaux du couplage adsorption/dégradation électrochimique et des différents adsorbants utilisés sera réalisé.

Le Chapitre II présentera les différents produits ainsi que les dispositifs expérimentaux employés pour l'étude du couplage adsorption-électrochimie. Les méthodes d'analyses seront aussi développées.

Le Chapitre III sera consacré à la comparaison des performances des trois divers adsorbants pour l'étude du couplage adsorption-dégradation électrochimique : l'étude de l'adsorption du phénol et du BM sur les différents adsorbants par des mesures de cinétiques d'adsorption et l'établissement des équilibres d'adsorption sera présentée. Les résultats des régénérations des adsorbants par couplage adsorption-désorption et dégradation électrochimique seront ensuite développés en insistant sur le rôle de la nature du matériau adsorbant sur l'efficacité du couplage.

Le Chapitre IV sera dédié à l'étude de l'activation électrochimique de la sciure de bois et à l'optimisation des conditions opératoires de régénération de la sciure de bois par l'utilisation d'un plan d'expérience.

En fin de manuscrit, un bilan synthétique sera dressé sur les avancées de cette étude et des pistes de réflexion seront énoncées pour la poursuite de cette étude.

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1 Introduction

L'objet de ce chapitre est de définir les différentes sources et types de pollutions, les procédés de traitement déjà existants, de situer d'une part l'apport de la technique électrochimique dans la dépollution des effluents, d'autre part les limites de cette technique pour le traitement des effluents dilués et de finir avec un état de lieu sur le couplage adsorption/ dégradation électrochimique et les différents adsorbants utilisés.

I-2 La pollution de l'eau

I-2-1- Sources de la pollution

La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol. L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, etc.), les eaux vannes (WC), ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerces, etc. Quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les rejets des procédés industriels qui utilisent de l'eau dans la composition, la fabrication et le nettoyage d'un produit [1-2].

I-2-2- Types de polluants

Les eaux résiduaires peuvent contenir des polluants chimiques qui peuvent être organiques, minéraux ou métalliques. A cette diversité s'ajoutent les problèmes de stabilité chimique de la molécule (ou ion) et de l'état physico-chimique du polluant dans l'eau : il peut être soit insoluble dans l'effluent (on a alors des matières flottantes, des précipités ou des matières en suspension donnant des systèmes hétérogènes), soit soluble (présence de matières dissoutes dans l'eau en concentration souvent inconnue). Dans certaines conditions, des polluants peuvent se rassembler sous forme de colloïdes, c'est-à-dire des agrégats dont la stabilité dépend des conditions physico-chimiques (concentration, pH, présence de tensio-actifs). Le devenir des molécules polluantes dépend également de leur accessibilité. De plus, certains polluants peuvent être présents dans le milieu sous des formes qui les rendent non disponibles

pour les êtres vivants. Ils peuvent par exemple être adsorbés fortement par différents substances présentes dans le milieu naturel. Ces processus contribuent à limiter la biodisponibilité des polluants et réduisent de ce fait leur écotoxicité. On comprend alors pourquoi un traitement de dépollution ne peut être unique. En matière de procédés de traitement, la nature variable des effluents (pollution particulière, pollution soluble...) et notamment la présence de polluants différents impliquent donc de mettre en œuvre des procédés ciblés en fonction de la nature de l'effluent (nature chimique, concentration) [2-3].

Parmi les différents types de pollutions chimiques, on peut distinguer :

- Une pollution biodégradable (matière organique) qui, dans certains cas, peut poser des problèmes. Par exemple, les effluents issus de l'industrie agro-alimentaire renferment des matières organiques non toxiques par elles-mêmes, mais dont la dégradation par voie bactérienne consomme l'oxygène dissous dans le cours d'eau entraînant la mort de nombreux organismes aquatiques dont les poissons par asphyxie.
- Une pollution toxique (à des degrés variables) qui proviennent des activités humaines telles que l'agriculture, les industries, les transports, les activités domestiques...
- Des pollutions azotées et phosphorées.
- Des pollutions radioactives provenant de tirs d'armes nucléaires, des rejets autorisés et d'accidents liés aux utilisations civiles de la radioactivité dans les domaines de l'énergie, des transports, de la métrologie et de la santé [2].

I-3 Les polluants organiques et leurs impacts environnementaux

Dans cette partie de l'étude, on s'intéresse aux polluants organiques ayant une forte solubilité dans l'eau. Les polluants organiques solubles sont les plus nombreux et les plus dangereux. Les plus répandus classés en phénol, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides forment de loin la première cause de pollution des ressources en eaux. La majorité des polluants organiques provient des effluents d'usines de grandes activités industrielles : le raffinage du pétrole, les charbonnages, la synthèse organique et la manufacture des produits synthétiques, la fabrication des pesticides, l'industrie textile, l'industrie de la pâte à papier, etc. [4]. Le rejet de ces eaux usées dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

I-3-1- Bioaccumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [5] (illustration du phénomène de bioaccumulation de pesticides Figure I-1). La bioaccumulation caractérise le potentiel d'accumulation de la substance dans les tissus adipeux des organismes aquatiques. On peut exprimer le potentiel de bioaccumulation d'une substance par le facteur de bioconcentration (FBC) ; La bioconcentration signifie l'accumulation par l'organisme aquatique de substances à une concentration supérieure à celle mesurée dans l'eau. C'est ce qu'exprime le facteur de bioconcentration : $FBC = C_{\text{organisme}} / C_{\text{eau}}$.

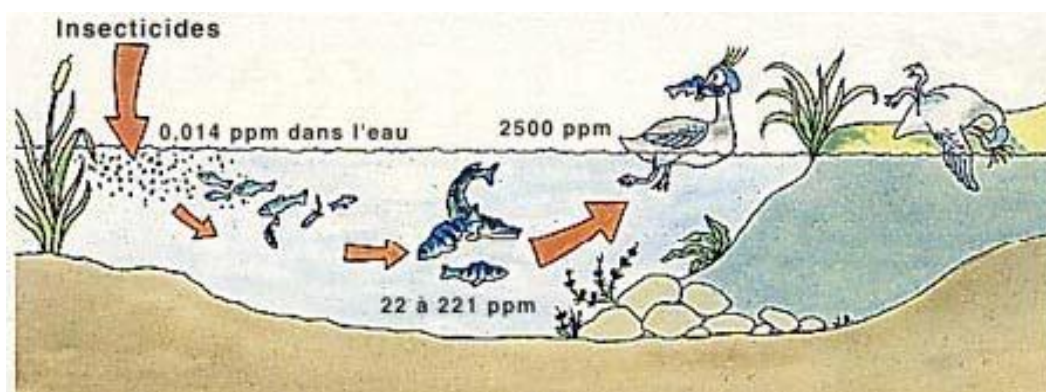


Figure I-1 : Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau [6].

I-3-2- Toxicité

La dispersion de composés organiques du type aromatique et plus précisément celles des dérivés phénoliques, les colorants, les pesticides et même les polluants médicamenteux dans les eaux ont un impact important sur la faune et la flore. Ces substances généralement biorécalcitrantes et /ou toxiques peuvent entraîner une contamination chez les êtres vivants [7]. Certains de ces composés sont reconnus pour causer des effets cancérigènes et mutagènes, ou peuvent interférer avec le système hormonal des êtres vivants (perturbateurs endocriniens) [8].

La toxicité de ces produits sur des organismes aquatiques (poisson, algue, etc.) ainsi que sur des mammifères a été étudiée par de nombreux chercheurs. Dans ce domaine, des recherches spécifiques ont été effectuées pour connaître l'effet des colorants et des dérivés phénoliques sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires. Par exemple, une concentration de phénol de l'ordre de 1 ppm dans l'environnement aquatique peut déjà provoquer des effets secondaires sur le développement de certains poissons. Alors que pour une exposition de 96 h, des concentrations comprises entre 10 et 100 ppm sont considérées comme létales pour la plupart des espèces marines [9]. De même, des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que ceux ayant un caractère basique sont les plus toxiques pour les algues [10-11]. Ce résultat a été confirmé par des tests de mortalité de poissons réalisés avec 3000 colorants commerciaux : les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille du triphénylméthane, sont les plus toxiques [12].

La très haute toxicité de ces produits oblige à un traitement efficace de ces eaux. C'est d'ailleurs une des priorités environnementales de tous les pays industrialisés.

I-4 Législation sur l'environnement

En vue de préserver la qualité de l'environnement ainsi que la santé publique, les réglementations du traitement des polluants sont en continuelle évolution en raison de la définition des normes de plus en plus restrictives. Ainsi, les mesures préventives et correctrices prennent aujourd'hui une place de plus en plus importante dans le milieu industriel. Par exemple, la Tunisie est dotée d'une réglementation (NT 106.02, 1989) sur les rejets d'effluents dans le milieu hydrique. Le tableau I-1 précise les limites réglementaires de ces rejets.

Les paramètres physico-chimiques permettant de caractériser la composition des effluents peuvent être soit globaux, soit spécifiques. Parmi les paramètres globaux, la Demande Chimique en Oxygène (DCO), la Demande Biologique en Oxygène (DBO₅), la quantité de Matière En Suspension (MES) et le Carbone Organique Total (COT) sont des outils d'analyse très répandus. Les paramètres spécifiques concernent la température ou le pH de la solution, ainsi que la quantification de familles de produits (azotés, chlorés, métaux, indice phénol...).

Paramètres	Domaine public hydraulique	Canalisations publiques	Domaine public Maritime
pH	6,5 – 8,5	6,5 – 9,0	6,5 – 8,5
MES (mg/L)	30	400	30
DCO (mg O ₂ /L)	90	1000	90
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	30	400	30
Chlorures (mg/L)	600	700	sans exigence
Chlore actif (mg Cl ₂ /L)	0,05	1	0,05
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	600	400	1000
Na ⁺ (mg/ L)	300	1000	sans exigence
NO ₃ ⁻ (mg/L)	50	90	90
NO ₂ ⁻ (mg/L)	0,5	10	5

Tableau I-1 : Norme tunisienne (NT 106.02) des rejets d'effluents [5].

La réglementation industrielle générale, mise en place en France, est aussi donnée par le Tableau I-2. Cette réglementation admet des concentrations maximales en rejet qui sont fonction du débit.

Substances	Flux maximal autorisé (F)	Valeurs limites de rejet*
Débit F (kg/j)	L'arrêté préfectoral d'autorisation fixe le débit maximal Journalier	
Température	Doit être inférieure à 30°C	
pH	Doit être compris entre 5,5 et 9,5	
MES	Si F < 15 kg/j Si F > 15 kg/j	100 mg/L 35 mg/L
DBO ₅ (sur effluent non décanté)	Si F < 30 kg/j Si F > 30 kg/j	100 mg/L 35 mg/L
DCO (sur effluent non décanté)	Si F < 100 kg/j Si F > 100 kg/j	300 mg/L 125 mg/L
Hydrocarbures totaux	Si F < 100 kg/j	10 mg/L
Plomb et composés (en Pb)	Si F < 5 g/j	0,5 mg/L
...

* De nombreux cas particuliers sont susceptibles de modifier ces valeurs de « cas général ».

Tableau I-2 : Réglementation industrielle générale concernant la qualité de l'eau, source rapport parlementaire annexe 35 p. 101 [13].

Des pratiques environnementales courantes dans les entreprises du secteur textile tunisien ont été implantées visant la prévention de la pollution : 10% des entreprises réutilisent les bains de finissage (par exemple, les sous-vêtements sont adoucis et parfois traités avec un fongicide), 5% possèdent des laboratoires automatiques de couleurs, 40% appliquent des systèmes de prévention de la génération des produits périmés et 50% pratiquent un entretien préventif de leurs installations. De même, la majorité des industries françaises sont reliées à un système d'assainissement des eaux usées. Toutefois, les traitements que l'on fait subir aux eaux usées ne règlent pas tous les problèmes.

I-5 Les principales méthodes de traitement

Comme déjà mentionné, un procédé de traitement est choisi en fonction de la nature et de l'origine de la pollution visée, autrement dit des propriétés physico-chimiques des polluants contenus dans l'effluent à traiter et de leur concentration. En effet, un procédé efficace contre une pollution donnée peut être inadapté contre un autre type de pollution. De plus, la concentration de matières organiques et le débit de l'effluent sont des facteurs importants à prendre en considération (cf. Tableau I-2). Les principales méthodes de traitement des effluents aqueux chargés de polluants organiques seront brièvement discutées.

I-5-1- Méthodes biologiques

La décomposition des composés organiques par voie biologique est assurée par l'action des microorganismes. C'est une technique stable, économique et extrêmement efficace pour le traitement des effluents industriels sans utilisation de réactifs chimiques. Toutefois, cette technique connaît des limites : (i) si la biodégradation de la matière organique par voie biologique peut être complète, elle exige souvent des volumes de rétention importants [14]. (ii) Cette technique n'est pas toujours applicable sur les effluents industriels lorsque de trop fortes variations de concentration de polluant se produisent car les microorganismes sont lents à s'adapter aux variations de la toxicité [15]. De plus, la méthode produit des quantités importantes de boues souvent très difficiles à traiter ou à stocker et peuvent conserver une toxicité résiduelle [16]. D'autres méthodes sont donc nécessaires pour éliminer la matière organique des eaux usées.

I-5-2- Méthodes physiques

Les traitements physiques utilisent des techniques séparatives pour séparer les polluants de l'eau à traiter. On peut citer comme exemple la floculation, la filtration, la flottation et l'adsorption. Ces techniques de séparation ne modifient pas la nature des espèces et sont dites non destructives.

I-5-2-1- Adsorption

L'adsorption est un procédé de séparation simple et très efficace. La technique est basée sur la propriété de certains matériaux adsorbants de fixer des molécules organiques de la phase liquide. Il s'agit donc d'un transfert de masse de la phase liquide vers la phase solide à laquelle le composé organique a tendance à se lier en raison d'interactions préférentielles.

L'élimination des polluants organiques dans les solutions aqueuses par adsorption a fait l'objet d'un grand nombre de travaux [17-19]. L'adsorption des molécules organiques, telles que celles des colorants et des produits phénoliques, sur charbon actif est une technique de traitement efficace. Cependant, les applications de cette technique se limitent au traitement de solutions très diluées en raison de la capacité d'adsorption limitée des adsorbants et de leur coût. De plus, cette technique ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. Cette technique, non destructive, nécessite des opérations postérieures onéreuses de régénération et de traitement des déchets solides. Par ailleurs, la régénération du charbon actif est elle aussi une opération délicate et ne fait pas l'unanimité sur son utilité [20-22]. A titre indicatif, le Tableau I-3 présente les caractéristiques d'adsorption de substrats organiques du type BM et chlorophénol sur certaines variétés de charbon actif.

Adsorbant	Polluant	Performance	Commentaire	Conditions expérimentales
Charbon actif commercial (Merck) [23]	BM	Quantité maximale adsorbée : 980,3 mg/g	Adsorbant très coûteux	Isotherme d'adsorption : - $m_{\text{Charbon actif}} = 2 \text{ g/L}$ - $[\text{BM}]_0 = 600\text{--}900 \text{ mg/L}$
Charbon actif [24]	BM	Quantité maximale adsorbée : 9,8 mg/g	Capacité d'adsorption limitée	Isotherme d'adsorption : - 50 mL d'une solution de BM de différentes concentrations
Charbon actif commercial (F400, Calgon Carbon Corp) [25]	2-Chlorophénol	- $K_F = 246 ((\text{mg/g}) (\text{l/mg})^{1/n})$ - Phénol désorbé = 6-38% - Quantité de phénol irréversible = 0,284 mg/m ²	Régénération limitée	- Surface spécifique = 818 m ² /g - Isotherme d'adsorption : Modèle de Freundlich

Tableau I-3 : Caractéristiques d'adsorption des polluants organiques (bleu de méthylène et 2 chlorophénol) sur différentes variétés de charbon actif.

L'examen de ce tableau montre que la masse du BM adsorbé par gramme d'adsorbant peut être divisée par 100 en passant du charbon actif de type Merck (très coûteux) au deuxième type de charbon actif. Le pourcentage de désorption du 2-chlorophénol à partir du charbon actif (F400, Calgon Carbon Corp) varie de 6 à 38% seulement.

I-5-2-2- Filtration membranaire

La filtration membranaire est une technique de filtration basée sur l'application d'une différence de pression (ou de potentiel électrique) de part et d'autre d'une membrane dont les propriétés sont spécifiques. Elle permet de séparer des substances contenues dans l'eau ; le spectre de ces substances va des particules solides jusqu'aux molécules. La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse (Figure I-2). Parmi ces procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les procédés les plus adaptés à l'élimination des molécules organiques [26]. Ces procédés, en dépit de leur efficacité, présentent plusieurs inconvénients qui sont la faible rétention des petites molécules qui passent à travers la membrane et la possibilité de dépôt de substances dissoutes ou en suspension à la surface externe de la membrane [20]. Ainsi, cette technique ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec d'autres méthodes.

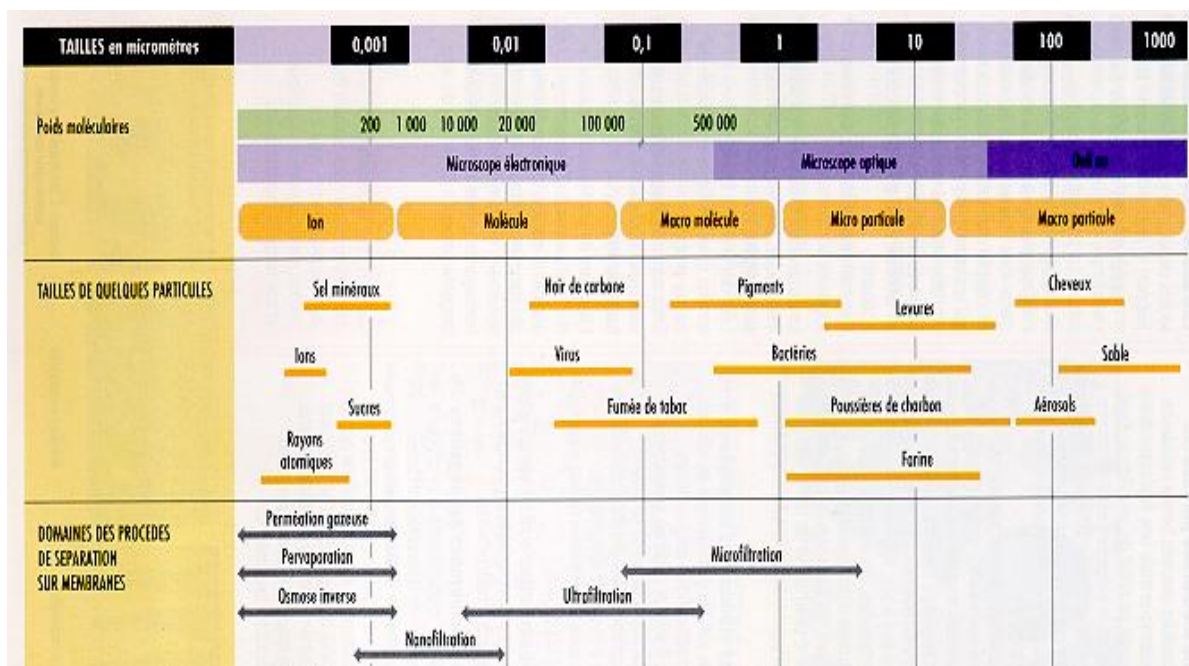


Figure I-2 : Les opérations de filtration membranaire selon la taille des pores et des espèces retenues.

I-5-2-3- Coagulation/floculation

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants : elles permettent de rassembler des ions, des molécules ou des colloïdes par un jeu complexe de phénomènes physico-chimiques (précipitation, adsorption...) dans le but de réduire la demande chimique en oxygène (DCO) avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration. La coagulation-floculation peut réduire d'une façon notable les substances organiques malgré leur état dissous [27]. Toutefois, ce procédé génère des quantités importantes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation.

I-5-3- Méthodes thermiques

Le procédé thermique le plus employé industriellement est l'incinération. Cette méthode est couramment utilisée pour des effluents contenant une grande fraction de composés non biodégradables, elle repose sur la minéralisation des composés organiques par combustion à hautes températures. Ces procédés génèrent de fortes dépenses énergétiques et devraient donc être limités au traitement d'effluents fortement concentrés en matière organique dont la combustion compense au mieux l'énergie de vaporisation de l'eau. Par ailleurs, ils nécessitent dans la plupart des cas la mise en place d'un dispositif de traitement des fumées émises [28].

I-5-4- Méthodes chimiques

L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et à de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Les oxydants les plus fréquemment utilisés sont l'ozone, le chlore et ses dérivés, le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène de l'air (oxydation en voie humide); des oxydants plus spécifiques sont parfois utilisés parmi lesquels on peut citer le permanganate et le ferrate. Ces procédés présentent certains inconvénients qui freinent leur emploi dans l'industrie, comme un coût élevé, mais aussi, pour certains, une minéralisation assez faible due au pouvoir d'oxydation faible [20].

La Figure I-3 résume les domaines d'application des différents traitements (physiques et thermiques) en fonction de la charge en polluant organique.

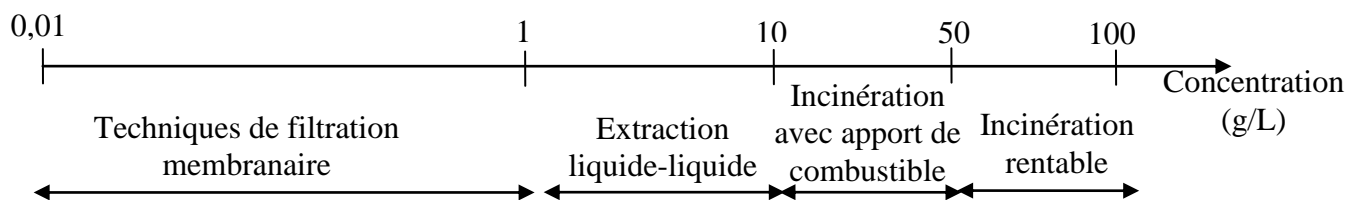


Figure I-3 : Application des technologies en fonction de la teneur en matière organique.

On peut constater que les techniques conventionnelles (biologiques, physico-chimiques et thermiques) ne sont pas toujours efficaces pour le traitement des polluants organiques persistants en raison de leur grande dilution, ce qui implique la nécessité de développer de nouveaux procédés de traitement plus efficaces et plus propres. Les techniques électrochimiques sont susceptibles de faire face à ces problèmes. Ces procédés sont particulièrement appropriés pour le traitement des effluents contenant des composés toxiques, récalcitrants aux procédés classiques et non biodégradables. Ils offrent de nombreux avantages en comparaison avec les procédés biologiques, physico-chimiques et thermiques ; ils utilisent l'électron qui est le réactif le moins onéreux. Comme ce travail repose essentiellement sur l'oxydation électrochimique des polluants organiques, cette technique va être traitée séparément des précédentes et de façon plus approfondie.

I-6 L'oxydation électrochimique pour la dépollution

Diverses techniques électrochimiques permettent de réduire la quantité de composés organiques indésirables en solution comme : la séparation par électrofloculation [29], par électrocoagulation [30] ou les procédés d'oxydation avancée électrochimiques. Généralement, on rencontre deux catégories de procédés électrochimiques pour produire les radicaux hydroxyles, soit indirectement via le réactif de Fenton. Dans ce cas, il s'agit d'un couplage entre la réaction de Fenton et l'électrochimie, soit directement (oxydation anodique).

I-6-1- Electrochimie indirecte: Electro-Fenton

Le procédé Electro-Fenton est une méthode électrochimique d'oxydation avancée, basée sur la production continue du peroxyde d'hydrogène en milieu aqueux. Cette production de H_2O_2 est assurée par la réduction biélectronique de l'oxygène moléculaire sur une cathode à

diffusion d'oxygène ou de feutre de carbone. En présence d'un catalyseur, tels que les ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} , H_2O_2 se décompose en radicaux hydroxyles par la réaction de Fenton [31-32].

I-6-2- Electrochimie directe: Oxydation anodique

L'électrochimie, par oxydation anodique directe sur un matériau d'électrode convenable [33-38], est une technique alternative qui comporte d'importants avantages dans certaines conditions expérimentales. Cette méthode peut apporter sa contribution dans le domaine du traitement des eaux chargées en matières organiques sous forme :

- d'un prétraitement de détoxification, permettant de transformer les molécules bioréfractaires en composés biodégradables, suivi d'un traitement biologique.
- ou d'un traitement final par oxydation totale de tous les produits organiques en dioxyde de carbone et eau. Des opérations de recyclage peuvent donc, dans ce cas, être envisagées dans le procédé et ainsi réduire la quantité et la toxicité des effluents.

La stratégie de traitement des effluents industriels contenant des matières organiques réfractaires ou difficiles à éliminer par les méthodes conventionnelles peut être décrite par le schéma ci-dessous (Figure I-4) :

L'oxydation électrochimique des composés organiques est donc une méthode comportant d'importants avantages, comme prétraitement ou comme traitement, lorsque le recyclage de l'eau polluée est envisagé. Cette méthode est plus avantageuse que les méthodes conventionnelles parce que la décomposition des matières organiques dissoutes par les réactions d'oxydoréduction s'effectue à la surface de l'électrode sans addition de réactifs chimiques, ce qui évite la formation de sous produits.

Cette technique de traitement de la pollution est considérée comme propre au sens environnemental et c'est pourquoi, les efforts des industriels et des chercheurs s'orientent de plus en plus vers ces processus de traitement.

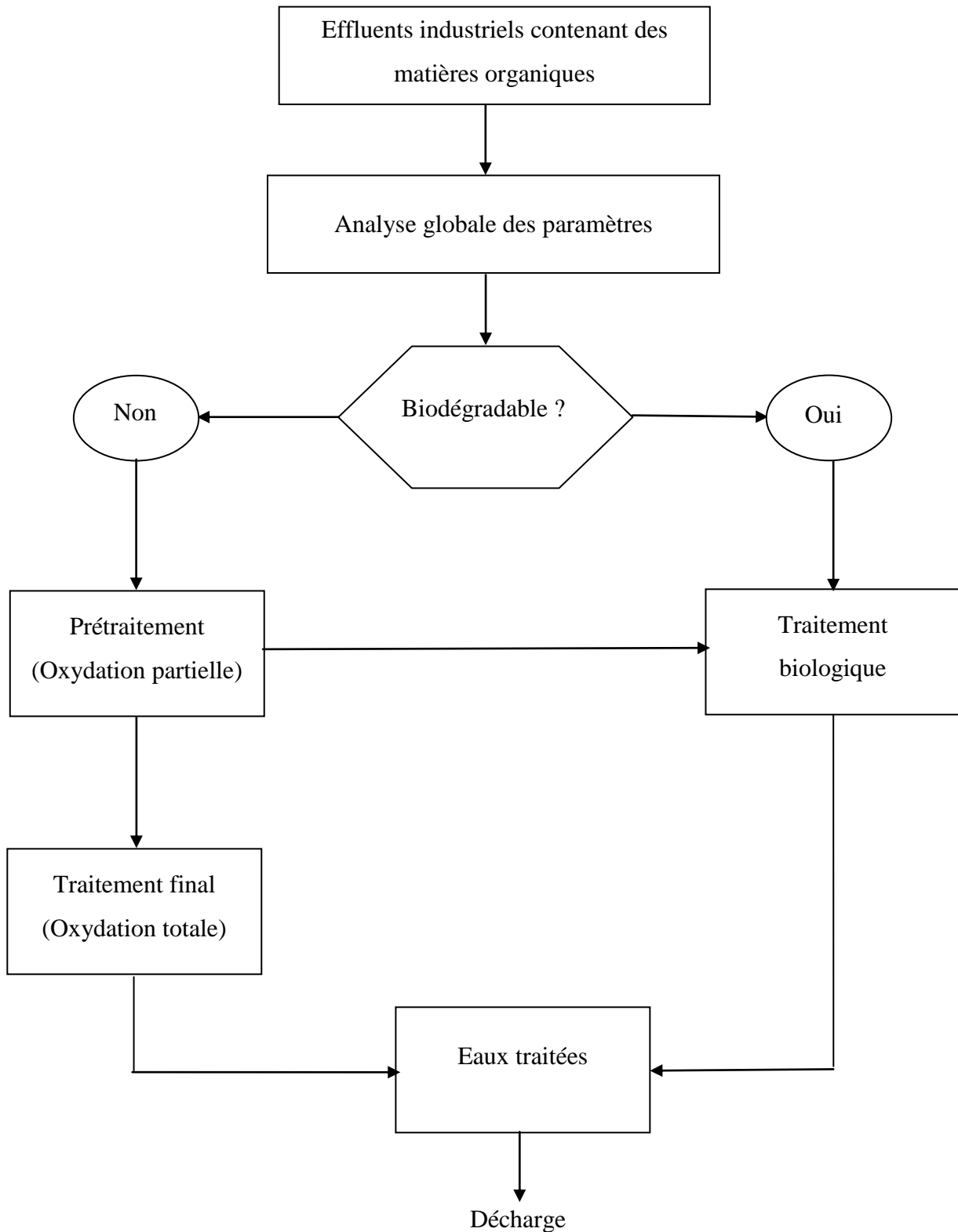
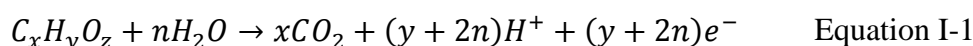


Figure I-4 : Stratégie de traitement des effluents industriels.

I-7 Mécanismes de l'oxydation électrochimique d'un composé organique en solution aqueuse

I-7-1- Oxydation directe

L'oxydation d'un composé organique est réalisée par échange d'électrons entre la molécule et l'accepteur d'électrons (anode, oxydant). L'équation I-1 présente le bilan permettant d'atteindre le stade terminal de dioxyde de carbone en milieu aqueux.



Pour oxyder un composé sur une électrode, celle-ci doit être portée à un potentiel supérieur ou égal au potentiel d'oxydation du couple considéré. Généralement les valeurs des potentiels standard des couples $CO_2/C_xH_yO_z$ sont inférieures à celle de la formation du dioxygène par oxydation de l'eau (1,23 V/ESH) ; c'est le cas par exemple pour le phénol $E_{I-1}^0 = 0,21\text{V/ESH}$. L'oxydation anodique impliquant un transfert d'oxygène depuis le solvant est en général un phénomène très irréversible. Les potentiels de demi-vague des réactions de transfert de l'atome d'oxygène, lorsqu'ils sont observés expérimentalement, sont bien supérieurs aux données thermodynamiques dans le cas de matériaux communs d'électrode (Pt, Au, PbO_2 , carbone...), mais très peu de données expérimentales sont accessibles en raison de la complexité des mécanismes. Bien que ces réactions soient thermodynamiquement possibles, les cinétiques sont limitatives [39], elles doivent donc être catalysées ou faire intervenir un oxydant plus puissant que le dioxygène. Il est possible de générer par voie électrochimique des espèces oxygénées extrêmement oxydantes.

I-7-2- Electrocatalyse

Plusieurs méthodes existent pour catalyser des réactions, la catalyse peut être homogène ou hétérogène. Dans le cas d'une catalyse homogène, un médiateur est formé à l'électrode et réagit en solution avec le composé organique (cas des couples $Ag(II)/Ag(I)$, $Ce(IV)/Ce(III)$); dans le cas d'une catalyse hétérogène, c'est le matériau lui-même qui est catalyseur.

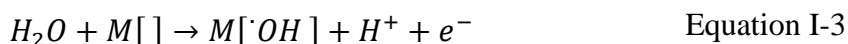
Le Tableau I-4 indique les valeurs des potentiels pour lesquelles des espèces telles que l'ozone, l'eau oxygénée et les radicaux hydroxyles sont susceptibles de se former. L'examen du tableau montre que l'espèce oxygénée la plus oxydante est bien le radical hydroxyle ($\cdot OH$). Ces radicaux s'obtiennent par la perte d'un électron d'une molécule d'eau [39] (Equation I-2).



Couple redox	Potentiel standard (V/ESH)
O ₂ /H ₂ O	1,23
H ₂ O ₂ /H ₂ O	1,77
O ₃ /H ₂ O	2,07
$\cdot\text{OH}$ / H ₂ O	2,74

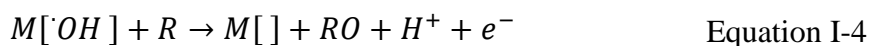
Tableau I-4 : Couples redox dans la région de décharge de l'eau [40].

La plus ou moins grande disponibilité du radical hydroxyle, pour réaliser une réaction d'oxydation par transfert d'un atome d'oxygène, dépend de sa plus ou moins forte adsorption à la surface de l'anode (M) (Equation I-3).



I-7-2-1- Catalyse de type hétérogène

Les matériaux électrocatalytiques ont la propriété de diminuer l'énergie d'activation de la réaction électrochimique désirée. Dans le cas des composés organiques, l'oxydation électrochimique implique souvent un transfert électrochimique couplé avec un transfert d'atomes d'oxygène sur l'atome de carbone attaqué. Ce transfert est réalisé par l'intermédiaire de radicaux hydroxyles plus ou moins adsorbés sur la surface. Il est largement admis que la première étape du processus d'oxydation des composés organiques est la production d'un radical hydroxyle adsorbé, selon l'équation I-3. Cette réaction est l'étape limitative du processus d'oxydation pour de nombreux matériaux d'anodes, en particulier ceux possédant une faible surtension au dégagement d'oxygène (oxydes de métaux nobles) [41]. La plupart des auteurs [39, 41] suggèrent que les radicaux ainsi formés sont les vecteurs du transfert des atomes d'oxygène vers les atomes de carbone des composés organiques (R) :



Toutefois, les radicaux hydroxyles produits lors de la décharge de l'eau, et qui s'adsorbent sur des sites de l'électrode, peuvent réagir de manière compétitive avec eux même pour donner du dioxygène.

I-7-2-2- Catalyse de type homogène

La catalyse homogène nécessite la génération électrochimique d'un oxydant qui diffuse ensuite en solution pour oxyder les composés organiques. Les anodes en oxydes métalliques

peuvent s'inscrire dans la catalyse homogène si les radicaux hydroxyles activent les chaînes carbonées (Equation I-5) et laissent place à une réaction chimique avec l'oxygène actif produit à l'anode (Equation I-6) [42].



Les radicaux peroxydes ainsi formés peuvent activer à leur tour de nouvelles molécules et créer de nouveaux radicaux organiques (Equation I-7), ceci allant jusqu'au stade terminal de CO₂ [43].



L'oxydation des composés organiques en solution aqueuse sur une anode en diamant dopé au bore (DDB) est réalisée essentiellement par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles générés à l'anode [44]. Le choix du matériau d'électrode a une importance capitale pour les applications de dépollution.

I-8 Les matériaux d'électrodes

Lorsque l'électrode est portée à un potentiel supérieur à celui du dégagement d'oxygène, des réactions compétitives consommant des électrons, comme la formation de composés peroxydés, peuvent limiter l'oxydation directe des composés organiques présents en solution. Toutefois, ces espèces oxydantes ont la capacité de réagir avec les composés organiques pour les oxyder à leur tour. Tous les matériaux d'électrodes ne produisent pas, avec la même efficacité, ces oxydants et notamment les radicaux hydroxyles. De nombreuses recherches ont été consacrées, ces quinze dernières années, à l'étude du traitement des eaux usées polluées par des composés organiques. Les matériaux les plus efficaces sont ceux qui possèdent une forte surtension de dégagement d'oxygène. Parmi ces matériaux, on trouve des oxydes métalliques comme le dioxyde d'étain et le dioxyde de plomb [34] ou d'autres combinaisons de dioxydes de métaux [42]. Dans les années 90, un nouveau matériau est apparu [45] : le diamant dopé au bore, celui-ci possède une surtension de dégagement d'oxygène plus importante que d'autres matériaux d'électrode (Tableau I-5). Ceci entraîne, sous polarisation positive dans la région de l'oxydation de l'eau, la possibilité de production des radicaux hydroxyles très peu adsorbés, donc particulièrement actifs pour l'oxydation. Il en résulte globalement une activité électrocatalytique remarquable vis-à-vis des composés organiques ; la cinétique d'oxydation connaît alors une limitation par le transfert de matière. En d'autres

termes, la surtension au dégagement d'oxygène augmente avec la diminution de la force d'adsorption des radicaux hydroxyles sur l'électrode [41] ; il existe une relation entre la surtension au dégagement d'oxygène et l'énergie d'adsorption des radicaux hydroxyles [46]

Matériau d'anode	Pt	PbO ₂	SnO ₂	DDB
Surtension (V)	0,27	0,50	0,67	1,27

Tableau I-5 : Surtension de dégagement d'oxygène de quelques matériaux d'anode à 1 A/m² en milieu acide [47,48].

Le paragraphe suivant présente une synthèse bibliographique sur l'oxydation électrochimique de divers composés organiques essentiellement les composés phénoliques et les colorants avec l'électrode de type diamant dopé au bore.

Le diamant dopé au bore (DDB)

Le diamant dopé au bore (DDB) est apparu pour la première fois en électrochimie dans les travaux de Pleskov [49], puis son application en dépollution d'effluents aqueux a débuté avec le brevet de la société Kodak [45]. Depuis, de nombreux auteurs se sont intéressés à une large variété de composés modèles susceptibles d'être oxydés avec cette électrode. Les propriétés électrocatalytiques des anodes de DDB sont stables après traitement anodique [50], ce qui permet de les envisager dans les opérations de dépollution d'eaux résiduelles [35, 51-52].

Les solutions de phénol ont été étudiées avec l'électrode de DDB [36, 53-55]. Il a été mis en évidence que le choix du potentiel ou bien de l'intensité pour réaliser l'électrolyse a un effet majeur sur la performance de la minéralisation ; en dessous de la région de décharge de l'eau, le phénol s'oxyde par transfert direct d'électrons sur l'électrode ce qui provoque la formation d'un film polymère qui diminue fortement la vitesse de la réaction [54]. Cañizares et coll. ont conclu que la voie indirecte d'oxydation était prédominante sous de hautes densités de courant [55]. L'étude qualitative et quantitative des intermédiaires de dégradation du phénol réalisée par Cañizares et coll. a montré que l'oxydation du phénol sur DDB ne laisse apparaître que peu de produits intermédiaires [55]. Deux matériaux d'anodes (PbO₂ et DDB) ont été comparés par Weiss et coll. sous des conditions hydrodynamiques identiques ; l'étude a montré que le DDB a la particularité de transformer tout le phénol en CO₂ et H₂O, ce qui n'est pas le cas du dioxyde de plomb [36].

L'oxydation électrochimique des colorants a fait l'objet de nombreux travaux [35, 38, 56, 57]. La plupart des auteurs ont montré l'efficacité du DDB pour dégrader les molécules jusqu'à la

minéralisation complète. A titre d'exemple, Panizza et coll. [56] ont montré une minéralisation totale du BM par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles générés à l'anode.

L'électrode de diamant est un matériau adéquat pour la production de radicaux hydroxyles, ce qui conduit à la minéralisation complète de nombreux composés organiques. Dans ce travail, nous présentons à titre d'exemple une étude de la dégradation de phénol et de BM sur l'électrode en DDB.

I-9 Spécificité de la technique électrochimique appliquée à la dépollution

I-9-1- Considérations théoriques

Le processus électrochimique classique, faisant appel aux espèces chargées (les anions et les cations), comprend deux étapes essentielles : le transport de masse et la réaction électrochimique.

- Le transport de masse consiste en l'apport à l'interface électrode-solution de l'espèce électroactive. Cet apport peut s'effectuer par migration (déplacement d'une espèce chargée sous l'influence d'un champ électrique), par diffusion (déplacement de l'espèce électroactive sous l'influence d'un gradient de concentration qui s'établit entre l'électrode et la solution) et par convection. Ces trois phénomènes sont souvent simultanés et en particulier la diffusion est intimement couplée à la convection.

- La réaction électrochimique représente l'échange électronique entre l'espèce électroactive et l'électrode ; c'est le transfert de charge ou transfert électronique.

Dans le processus relatif à une réaction électrochimique organique, l'apport de l'espèce électroactive s'effectue rarement par migration, puisque la plupart des molécules organiques sont peu ou pas dissociées, donc non porteuses de charges électriques ; le transfert de masse est alors assuré par la diffusion et la convection.

D'une manière générale, la vitesse d'une réaction électrochimique est principalement fonction des processus de transfert de matière, de transfert électronique à la surface de l'électrode, des réactions chimiques qui précèdent ou suivent le transfert électronique et des autres réactions telles que l'adsorption et la désorption à la surface de l'électrode [58]. Les différentes étapes qui peuvent intervenir lors d'une réaction électrochimique sont présentées dans la Figure I-5. Il en résulte que la vitesse globale d'une réaction électrochimique est dépendante des cinétiques des réactions et des processus les plus lents, ces étapes étant alors qualifiées cinétiquement limitantes.

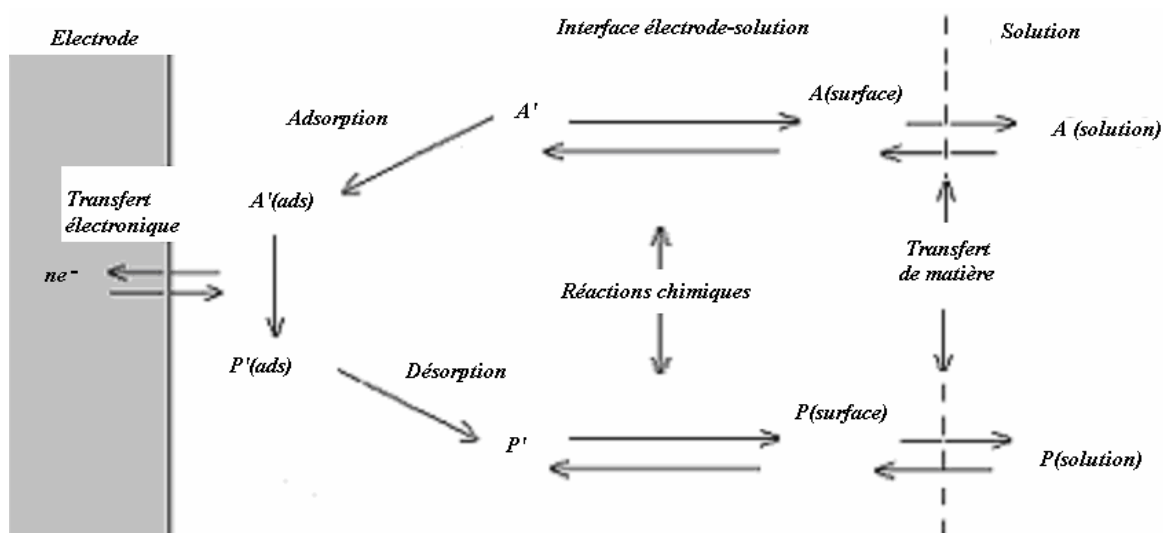


Figure I-5 : Les différentes étapes d'une réaction électrochimique [58].

La relation de proportionnalité entre le courant Faradique et la vitesse d'électrolyse est :

$$v = \frac{I}{nFS} = \frac{i}{nF} \quad \text{Equation I-8}$$

avec :

v : vitesse d'oxydation ou de réduction (mol/s.cm^2),

F : constante de Faraday (C/mol),

n : nombre d'électrons dans la réaction considérée,

S : surface active de l'électrode (cm^2),

I : intensité de courant (A),

i : densité de courant (A/cm^2).

A partir de cette équation, de nombreux modèles ont été établis en fonction des étapes déterminantes de la vitesse de la réaction globale. On peut ainsi établir des modèles concernant les vitesses de réactions lorsque le transfert de matière est l'étape limitante ou, au contraire, lorsque c'est une réaction chimique qui détermine la vitesse de la réaction électrochimique globale.

I-9-2- Limitation par le transfert de masse

D'une manière générale le traitement par oxydation anodique de solutions contenant un ou plusieurs polluants organiques dont, la DCO est de l'ordre ou inférieure à 1g/L est caractérisé par une cinétique dont l'étape limitative est le phénomène de transport de matière. La nature

de cette limitation suppose que la cinétique du transfert électronique à l'anode est un phénomène rapide.

La limitation par le transfert de matière due à la faible concentration peut être repoussée par l'amélioration de la vitesse d'écoulement qui produit une augmentation de la valeur du coefficient de transfert de masse (k). En effet pour une réaction dont le nombre d'électrons échangés est bien défini et du type :



le flux de diffusion limite, \emptyset_{lim} ($\text{mol/m}^2.\text{s}$), de l'espèce Red vers l'électrode est défini par la relation :

$$\emptyset_{\text{lim}} = k \times C$$

Si la vitesse de transfert d'électron est rapide, la densité de courant limite, i_{lim} , pour la réaction I-9 est directement liée au coefficient de transfert de matière par la relation I-11.

$$i_{\text{lim}} = n \times F \times k \times C \quad \text{Equation I-11}$$

Où i_{lim} est en A/m^2 , n : le nombre d'électrons échangés, k : coefficient de transfert de matière moyen du réacteur électrochimique, exprimé en m/s , F : la constante de Faraday (C/mol) et C : concentration de l'espèce électroactive, exprimé en mol/m^3 .

Il est difficile pour les réactions de dégradation de composés organiques d'utiliser les concepts classiques de la cinétique électrochimique. Cette difficulté résulte du très grand nombre de charges élémentaires nécessaires pour dégrader une molécule organique (28 pour le phénol et 102 pour le BM) et du très grand nombre de couples redox pouvant être mis en jeu ; Au cours de l'électrolyse des intermédiaires apparaissent ; il est donc quasi-impossible d'accéder à la valeur de la densité de courant limite de la solution à chaque instant. En effet, à l'équation I-11, lorsque la réaction électrochimique est bien identifiée (un seul réactif et un seul produit par exemple), le nombre d'électrons n est connu sans incertitude, et la concentration du composé aussi. Pour les réactions d'oxydation sur un matériau à surtension de dégagement d'oxygène élevée, ce nombre n n'est pas connu avec exactitude. Il est alors pratique d'exprimer la densité de courant limite en fonction d'un paramètre global comme la demande chimique en oxygène (DCO).

La densité de courant limite (i_{lim}) est alors calculée par la relation I-12 [59] :

$$i_{\text{lim}} = 4 \times F \times k \times [\text{DCO}] \quad \text{Equation I-12}$$

Dans cette équation la $[\text{DCO}]$ est exprimé en mol/m^3 .

A titre d'exemple, le Tableau I-6 illustre quelques valeurs de i_{lim} calculées pour différentes concentrations en phénol dans le cas de l'utilisation d'un réacteur électrochimique du type filtre-pressé pour lequel le coefficient k a une valeur de l'ordre de 10^{-5} m/s [60].

[Phénol] (mol/L)	[DCO] (mol/m ³)	i_{lim} (A/m ²)
10^{-4}	0,7	2,8
10^{-2}	70	280
10^{-1}	700	2800

Tableau I-6 : Densités de courant limite pour différentes concentrations en phénol.

En fonction de la densité de courant imposée, deux régimes d'électrolyse galvanostatique peuvent être définis :

- La densité de courant imposée est supérieure à la densité de courant limite de l'espèce en solution : dans ce cas la vitesse de réaction de cette espèce à l'électrode est limitée par la diffusion.
- La densité de courant imposée est inférieure à la densité de courant limite de l'espèce considérée : la réaction est alors limitée par le transfert de charge.

En régime de diffusion pure, l'expression de la DCO au cours du temps est donnée par l'équation I-13 [59] :

$$[DCO]_t = [DCO]_0 \exp\left(-\frac{S}{V} \cdot k \cdot t\right) \quad \text{Equation I-13}$$

avec S : surface de l'électrode en m², V : volume de la solution en m³, $[DCO]_0$: concentration en DCO initiale en mol/m³, k : le coefficient de transfert de matière de la cellule en m/s et t : temps d'électrolyse en s.

Les temps d'électrolyse ont été calculés à partir de l'équation I-13 pour différentes conversions en DCO et sont données dans le Tableau I-7. Sachant que la surface d'électrode est de 1 m² et le volume de la solution est de 1 m³.

$\left\{1 - \frac{[DCO]_t}{[DCO]_0}\right\}$	t (h)
0,8	44,7
0,9	64
0,99	128

Tableau I-7 : Calcul des temps d'électrolyse pour différents taux de conversion en DCO.

Pour passer d'une conversion de 80% à 99%, le temps d'électrolyse augmente d'un facteur 2,9.

La durée de traitement électrochimique dépend du rapport (S/V), elle est d'autant plus faible que la surface spécifique de l'électrode (S) est élevée ou le volume de la solution est faible. Par exemple pour une conversion de 99% de DCO, si on multiplie la surface spécifique d'un facteur 2, le temps d'électrolyse va être réduit d'un facteur 2, mais au prix d'un investissement double pour l'acquisition des électrodes.

La plupart des travaux de la littérature ont mentionné la limitation de la technique électrochimique par le transfert de matière pour le traitement des effluents dilués [36, 38, 56, 57,61]. Hamza et coll. [38] ont trouvé que la vitesse de minéralisation augmente avec la concentration initiale du méthyle violet. Ainsi, par exemple pour une densité de courant $i > i_{lim}$ et après passage de 18 Ah/L, la quantité de matière organique dégradée est équivalente à 48,5 et 335,2 mg/L respectivement pour des concentrations initiales en COT égales à 50 et 400 mg/L. Ceci a été attribué à l'augmentation de la vitesse de transfert de la matière (cf. Equation I-10) du milieu réactionnel jusqu'à la surface de l'anode entraînant une diminution de la perte des radicaux hydroxyles par la réaction parasite et par conséquent une amélioration de l'efficacité du procédé. Les auteurs ont même démontré que l'efficacité du courant de minéralisation augmente avec la concentration initiale du méthyle violet. A titre d'exemple, au début de l'électrolyse et pour une quantité de charge donnée (0,7 Ah/L), l'efficacité du courant de minéralisation augmente de 4 à 89% lorsque la concentration initiale en COT évolue de 50 à 400 mg/L.

Panizza et coll. [56] ont mis en évidence l'influence du débit sur la vitesse d'oxydation du BM dans un réacteur électrochimique à circulation. Une augmentation du débit entraîne une accélération de la minéralisation du polluant signifiant que la diffusion est le facteur limitatif du processus global de la dégradation du BM sur le DDB.

Weiss et coll. [36] ont trouvé que pour les hautes densités de courant, le rendement instantané en courant diminue au cours de l'électrolyse, ce qui est en accord avec le fait que la cinétique de disparition de la DCO soit contrôlée par la diffusion.

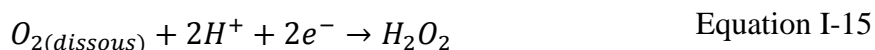
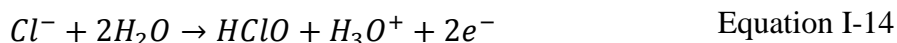
Les effluents contenant des polluants organiques à des concentrations faibles peuvent donc diminuer sérieusement l'efficacité du traitement. Pour faire face à ce problème, plusieurs solutions ont été proposées et seront recensées au prochain paragraphe.

I-10 Méthodes proposées pour améliorer l'efficacité du traitement électrochimique

Dans cette partie, on présente quelques méthodes utilisées pour surmonter la limitation de l'électrochimie dans le cas du traitement des effluents dilués.

I-10-1- Oxydation anodique indirecte

Lorsque l'électrolyse est lente, il est possible de générer électrochimiquement un oxydant puissant et suffisamment stable pour diffuser en solution et réagir par la suite en solution avec les polluants. L'action indirecte peut être obtenue par oxydation d'halogénures (Cl^- , Br^- ou I^-) ou par réduction de l'oxygène dissout, pour générer des oxydants bactéricides tels que HClO , HBrO , IOH , I_3^- ou H_2O_2 [8]. Les équations de formation de quelques oxydants sont les suivants :



Ces oxydants bactéricides permettent d'oxyder un grand nombre de molécules organiques (phénol, acides humiques, colorants etc.). Cependant, cette technique peut présenter des inconvénients tels que la formation des organohalogénés toxiques.

I-10-2- Electrodes de grande surface

La performance des électrodes dépend du rapport de la surface d'électrode sur le volume d'eau à traiter. La durée de traitement est d'autant plus faible que la surface spécifique est plus élevée. C'est pourquoi, les électrodes de grande surface sont souvent sélectionnées pour les développements industriels. On peut distinguer : (1) les électrodes planes qui se composent généralement de plaques de métal ou de semi-conducteurs, de grilles de métal ou de fibre de carbone. Les électrodes de ce type permettent d'augmenter la possibilité de contact de l'électrolyte avec leur surface et par suite l'efficacité du traitement par oxydation [62]. (2) Les électrodes en lit fixe sont constituées de particules de dimension donnée, maintenues mécaniquement en contact. L'électrolyte circule à travers cette masse [63]. Elles sont utilisées dans les processus de traitement des effluents industriels ne contenant pas de matières en suspension. (3) Les électrodes en lit fluidisé qui se distinguent des précédentes par le fait que les particules ont une liberté de mouvement maintenue dans certaines limites. Le volume de la

masse de particules augmente avec le degré de fluidisation. La perte de charge du fluide d'électrolyte lors du passage à travers le lit est donc réduite considérablement. Les électrodes en lit fluidisé peuvent être utilisées pour divers types d'effluents industriels, incluant ceux contenant des matières en suspension, grâce à la liberté de mouvement des particules du lit [64]. (4) Les électrodes volumiques dispersées à circulation qui sont constituées d'une suspension de particules dans l'électrolyte. Cette suspension circule à travers ou le long d'une structure avec laquelle chaque particule de matière active est mise en contact périodiquement et brièvement, et dont le seul rôle est d'assurer la collecte des charges électriques et de les évacuer vers le circuit extérieur [64].

Certes, l'utilisation des électrodes de grande surface permet une bonne amélioration de l'efficacité de l'oxydation électrochimique mais cela ne résout pas complètement le problème de la limitation de l'électrochimie par le transfert de matière. Une étape de pré-concentration est alors nécessaire pour en faciliter le déroulement.

I-10-3- Electro-polymérisation

Cette technique comporte deux étapes : une première étape vise à traiter des solutions aqueuses diluées par dépôt du polluant par électro-polymérisation sur une électrode de grande surface (étape de concentration). Bel Hadj Tahar et coll. [65-66] ont montré que sous certaines conditions opératoires (pH, température, anode à forte surtension d'oxygène), il est possible de polymériser le phénol en formant par oxydation des radicaux phénoxy réagissant entre eux. Un réacteur 3-D peut être conçu pour accumuler les polymères de phénol avant de passer à la deuxième étape qui vise à dégrader les polymères formés. Cette méthode est limitée aux composés phénoliques.

I-10-4- Procédés hybrides

Comme vu précédemment, chaque traitement présente des avantages et des limites. Donc, un traitement unique peut être insuffisant pour dépolluer un effluent. L'hybridation de procédés existants permet de bénéficier de leurs avantages respectifs, tout en réduisant leurs inconvénients. Le couplage de techniques physico-chimiques, visant à concentrer les eaux, avec l'électrochimie peut rendre le procédé global plus efficace suite à l'évolution des réactions électrochimiques dans des solutions plus concentrées. En effet, le traitement physico-chimique est un traitement attractif pour les polluants organiques toxiques dilués pour

être concentrés pour pouvoir effectuer ensuite l'oxydation électrochimique dans un faible volume de solution électrolytique.

De nombreux procédés hybrides ont été étudiés couplant l'électrochimie avec la nanofiltration [67], l'osmose inverse [68], la coagulation [69] et l'adsorption [70]. Au regard des trois premiers, le couplage adsorption/oxydation électrochimique sera détaillé dans le prochain paragraphe. Ce procédé fera l'objet des travaux de cette thèse.

I-11 Couplage adsorption/dégradation électrochimique

Le processus global de ce procédé comporte deux principales étapes. La première vise à traiter une eau polluée par contact avec un adsorbant approprié. Au cours de l'étape suivante l'adsorbant est mis en contact avec un faible volume d'électrolyte ce qui donne lieu au couplage désorption/ réaction électrochimique. La dégradation des polluants peut être soit totale ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) soit partielle si les intermédiaires de la dégradation sont biodégradables. Le procédé sera d'autant plus efficace que l'oxydation électrochimique portera sur une solution concentrée, comme le montre les calculs théoriques présents dans le Tableau I-8. Globalement, le procédé ne se limite pas à un simple déplacement de la pollution puisque le couplage électrochimique dégrade partiellement ou totalement le polluant.

Paramètres	Conditions de l'état initial (avant adsorption)	Conditions après adsorption/désorption
Volume de la solution de phénol	1 m^3	10^{-2} m^3 (soit 10L)
Surface de l'électrode	1 m^2	1 m^2
$[\text{Phénol}]_0$	10^{-4} M	10^{-2} M
$[\text{DCO}]_0$	$0,7 \text{ mol/m}^3$	70 mol/m^3
i_{lim}^0	$2,8 \text{ A/m}^2$	280 A/m^2
Temps d'électrolyse estimé	64h	0,64 h

Tableau I-8 : Calcul du temps d'électrolyse d'un effluent avant et après l'étape de pré-concentration par adsorption pour un abattement de 90% de la DCO, par l'Equation I-13.

L'intérêt de concentrer un polluant à partir d'un effluent dilué par la mise en œuvre de l'adsorption puis la désorption du polluant dans un volume bien inférieur est illustré par le calcul idéal présent dans le tableau I-8. Si ce système pouvait fonctionner idéalement, on pourrait réduire le temps de 64h à 0,64 h.

Le procédé hybride couplant l'adsorption et la dégradation électrochimique a fait l'objet de travaux de plus en plus nombreux durant cette dernière décennie. Deux approches ont été considérées par les chercheurs pour développer un système efficace. La première consiste au développement d'un procédé combinant l'adsorption, la désorption et la dégradation électrochimique des polluants organiques désorbés dans un faible volume (sans adsorbant). A titre d'exemple, Qu et coll. [70] ont démontré que les polluants phénoliques préalablement adsorbés sur une résine hyper réticulée peuvent être totalement désorbés dans un faible volume d'une solution de NaOH. Les composés désorbés ont été ensuite dégradés par oxydation électrochimique. De même Chen et coll. [71] ont trouvé que les colorants à faible concentrations (<10 mg/L) présents dans de grands volumes d'effluent peuvent être adsorbés sur des adsorbants supramoléculaires. Les polluants adsorbés ont été désorbés par un très faible volume d'un agent de désorption chimique (β -cyclodextrin et hydroxypropyl- β -cyclodextrin). Des solutions à des concentrations très élevées en colorants ont été alors obtenues ce qui est très bénéfique pour augmenter le courant efficace de la minéralisation. Le schéma du montage combinant l'adsorption, la désorption et l'oxydation électrochimique utilisé par Chen et coll. est donné par la Figure I-6.

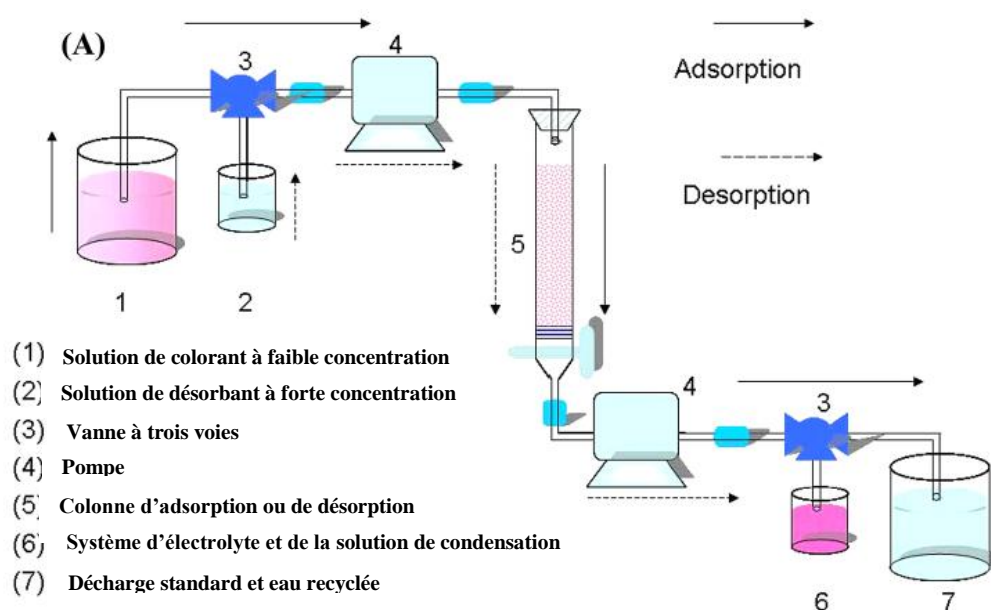


Figure I-6 : Schéma du montage couplant l'adsorption, la désorption et l'oxydation électrochimique [71].

La seconde approche consiste à coupler l'oxydation électrochimique des polluants organiques à l'anode à la régénération de l'adsorbant dans le même réacteur. En fait, la régénération de l'adsorbant est en quelque sorte accélérée par l'oxydation électrochimique des molécules organiques préalablement adsorbées. La réaction électrochimique consommant le polluant déplace ainsi favorablement l'équilibre vers la désorption. Cette oxydation peut se faire après une étape préalable de désorption ou bien directement sur l'adsorbant initialement saturé de polluant.

Depuis Owen et Barry (1972) [72] qui ont obtenu une efficacité de régénération électrochimique de 61% avec du charbon actif saturé par un polluant organique, le procédé couplant l'adsorption sur charbon actif et l'électrochimie a fait l'objet de nombreuses études. Ces travaux ont ouvert une nouvelle voie pour les techniques de régénération qui font appel classiquement au traitement thermique sous atmosphère oxydante ou sous vapeur d'eau (haute pression, haute température) ainsi qu'à l'extraction par solvant qui sont des techniques onéreuses et limitées en performance [73].

L'oxydation anodique a été mise en œuvre par Boudenne et coll. [74] dans un dispositif comportant un réacteur à circulation dans lequel une solution contenant du phénol et une suspension de noir de carbone traverse des anodes (grilles) de Ti/Pt. Le phénol est adsorbé par le carbone puis minéralisé par oxydation anodique avec une efficacité de 100% ; toutefois le carbone est corrodé par oxydation.

Polcaro et coll. [75] ont utilisé un lit fixe de bille de carbone comme anode pour traiter des effluents contenant des chlorophénols. Le système fonctionne en dynamique sans séparer les deux étapes (adsorption puis oxydation), si bien que le phénol ne diffuse pas à l'intérieur des pores des granulés de carbone ; pour une quantité suffisante de carbone (16 g/L) il est possible de détoxifier le phénol (destruction des intermédiaires aromatiques).

Narbaitz et Cen [76] ont proposé une alternative intéressante utilisant le CA pour adsorber le phénol dans une première étape puis provoquer sa désorption sous forme de phénate par polarisation négative du CA. Des anions OH^- sont libérés dans les pores par réduction de l'eau. L'efficacité de la régénération du CA est très acceptable (95%). Cette technique permet de concentrer très fortement le phénol initialement en solution très diluée.

Zhou et coll. [77] ont proposé un procédé mettant en œuvre un réacteur triphasique dans lequel du dioxygène est injecté. Le peroxyde d'hydrogène formé par réduction cathodique d' O_2 libère sur le carbone activé des radicaux $\cdot\text{OH}$ qui viennent renforcer la dégradation du p-nitrophénol sur l'anode de PbO_2 . Bien que complexe, le système est efficace pour traiter des solutions relativement concentrées (150 mg/L).

Dans plusieurs cas, les efficacités des régénérations électrochimiques du charbon actif sont inférieures à 100% (entre 8 et 98%) [73, 76,78, 79] et les cinétiques d'adsorption et de désorption sont limitées par les diffusions intra-particulaires. Cela nécessite des temps de régénérations relativement élevés [76].

La régénération électrochimique d'adsorbants non poreux a été étudiée. Brown et coll. [80-82] ont montré que des adsorbants à base de carbone et d'intercalation en graphite peuvent être rapidement et complètement régénérés par oxydation électrochimique avec une faible consommation d'énergie. Le tableau I-9 illustre quelques résultats trouvés par Brown et coll. lors de l'étude du couplage adsorption /régénération électrochimique.

Adsorbat	Adsorbant	Capacité d'adsorption maximale (mg/g)	Efficacité de régénération (%)
Crystal violet	Adsorbant à base de carbone : Nyex100	2	100 (Q=25 C/g et $i=20 \text{ mA/cm}^2$) [80]
Atrazine	Adsorbant à base de carbone : Nyex100	<1	100 (Q=96 C/g et $I=400 \text{ mA}$) [81]
Acide Violet	Adsorbant d'intercalation en graphite : Nyex®1000	4,5	100 ($i=7 \text{ mA/cm}^2$) [82]

Tableau I-9 : Les valeurs des capacités d'adsorption et des efficacités de régénérations trouvées par Brown et coll. [80-82].

Le choix de l'électrolyte, des matériaux d'électrodes, ainsi que la valeur du potentiel d'électrode détermine les mécanismes mis en jeu. L'électrolyte le plus souvent utilisé est le chlorure de sodium qui montre les meilleurs résultats en termes de destruction des espèces organiques. Brown et coll. ont trouvé que l'oxydation des ions chlorures en chlore conduit à l'oxydation des espèces organiques piégées [80]. Cependant, l'utilisation de NaCl conduit à la formation des organochlorés toxiques. Pour ces raisons, nous avons systématiquement écarté, dans ce présent travail, les électrolytes contenant les chlorures.

La nature de l'adsorbant ainsi que ses propriétés de surface peuvent influencer les performances du procédé [80]. Nous abordons plus en détail dans le paragraphe suivant les différents types d'adsorbants qui peuvent être utilisés dans le traitement des eaux.

I-12 Différents types d'adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Deux types d'adsorbants seront détaillés.

I-12-1- Adsorbants industriels

Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ et pouvant même atteindre des valeurs de l'ordre du millier de m^2/g . Les adsorbants industriels les plus courants sont les charbons actifs, les zéolithes, les alumines et les argiles activées.

I-12-1-1- Les zéolithes

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallisés microporeux de formule globale $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$ où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n \geq 1$. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique [83].

I-12-1-2- Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse du trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0,5\text{H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH , et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles [84].

I-12-1-3- Les argiles activées

Les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche de celles des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage [84].

I-12-1-4- Les charbons actifs

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ce sont des matériaux uniques et généralement assez coûteux qui possèdent, de part leur porosité accessible développée, et leur fonctionnalité de surface, une grande capacité d'adsorption en phases gazeuse et liquide. Leurs caractéristiques dépendent de la matière première sélectionnée (bois, charbon, résidus pétroliers, noix de coco, rejets issus de la

biomasse...), des conditions utilisées pendant la carbonisation (température et vitesse d'élévation de la température, durée) et du mode d'activation mis en œuvre. Les traitements d'activation ont pour rôle de développer la texture poreuse et d'accéder à des surfaces spécifiques élevées. L'activation peut être réalisée selon un procédé chimique ou physique. L'activation physique est réalisée après pyrolyse de la matière première. C'est un processus de gazéification endothermique par oxydation utilisant le dioxyde de carbone ou la vapeur d'eau vers 800-900°C. La principale différence entre ces deux réactifs est que le CO₂ développe une microporosité et une distribution en taille de pores plus étroites, alors que la vapeur d'eau élargit la microporosité et conduit globalement à une plus large distribution en taille de pores. L'activation chimique est réalisée avec des réactifs comme le chlorure de zinc, l'acide phosphorique ou la potasse. L'activation chimique présente l'avantage de conduire à une distribution en taille de pores plus contrôlée comprenant des mésopores, mais introduit des impuretés minérales piégées dans la porosité.

La structure du charbon actif correspond à un assemblage aléatoire de feuillets plans constitués d'une succession de cycles aromatiques encore appelés feuillets de graphènes. L'espace libre entre ces feuillets constitue la porosité du charbon. La Figure I-7 illustre une représentation schématique d'une particule de charbon actif [85].

La classification des tailles de pores établie par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) inclut : les micropores de taille inférieure à 2 nm, les macropores de taille supérieure à 50 nm et les mésopores répartis entre micropores et macropores [86]. Les micropores ont un rôle essentiel dans les mécanismes d'adsorption.

Outre la porosité, les propriétés d'adsorption des carbones activés dépendent aussi fortement de l'existence de groupes fonctionnels de surface, le plus souvent oxygénés. La nature et la quantité de ces complexes oxygénés de surface sont déterminées par le procédé de fabrication du charbon actif, notamment par le mode d'activation. Les propriétés acido-basiques de surface des charbons actifs sont très importantes dans le cas de l'adsorption de composés organiques en phase aqueuse. Les groupements de surface responsables de ces propriétés acido-basiques sont essentiellement composés d'hétéroatomes comme l'oxygène, l'azote, le chlore, le soufre et le phosphore [85]. Les Figures I-8 et I-9 présentent les différents types de groupements chimiques qui peuvent être observés à la surface des charbons actifs.

L'utilisation optimale d'un carbone activé dans un processus d'adsorption requiert une parfaite connaissance non seulement de sa composition et structure chimiques mais aussi de sa texture poreuse.

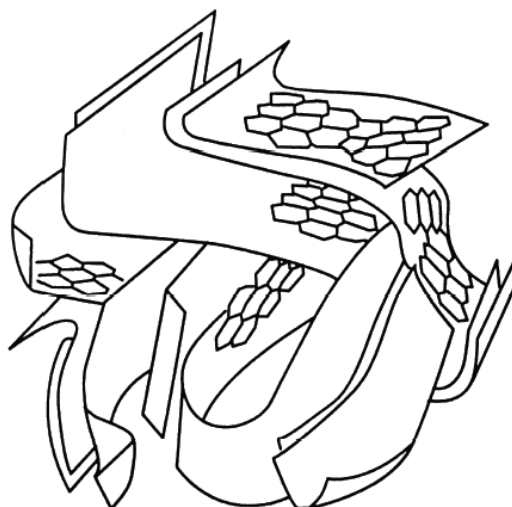


Figure I-7 : Représentation schématique de la structure du charbon actif [85].

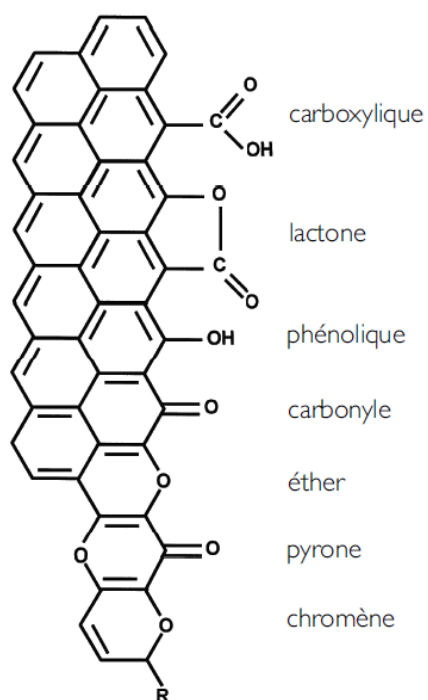


Figure I-8 : Groupements chimiques pouvant exister en surface des charbons actifs [85].

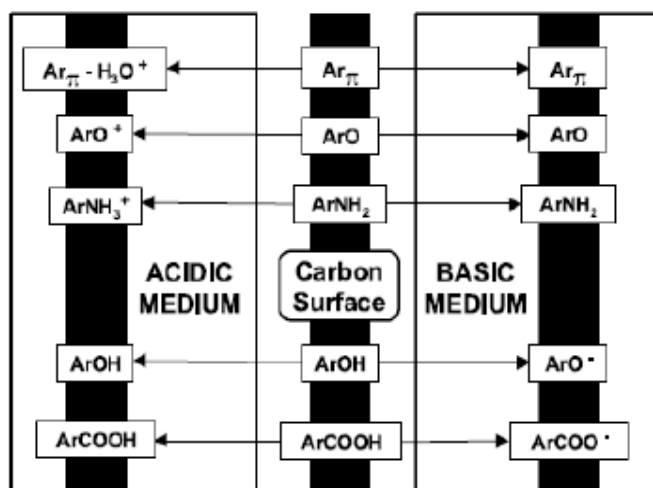


Figure I-9 : Représentation des groupements fonctionnels présents en surface du charbon actif en fonction du pH de la solution aqueuse [87].

I-12-2- Bioadsorbants

L'utilisation des bioadsorbants peu coûteux ou sans valeur commerciale pour éliminer les matières organiques des solutions aqueuses a prouvé qu'ils peuvent concurrencer les adsorbants traditionnels coûteux. A ce titre, on peut citer : la pulpe d'olive traitée [88], la fougère des arbres [89], les fibres des palmiers [90], le kudzu [84], le bois ou encore la sciure de bois [92-93].

Les résidus de coupe et de transformation du bois représentent l'une des principales biomasses étudiées pour l'adsorption des matières organiques et des métaux. Les sciures naturelles ou traitées chimiquement provenant de différentes espèces d'arbres ont été étudiées pour l'enlèvement de diverses matières organiques en solution dont les composés phénolique [94-95] et les colorants [22,93]. Les recherches ont porté principalement sur les sciures des espèces suivantes : sapin [22], hêtre [96], bouleau [97], peuplier [97], cèdre [98], etc. La sciure de bois est récupérée en général dans les rejets des menuiseries dans l'industrie des meubles et des bâtiments. Elle est composée essentiellement de cellulose, de lignine et d'hémicellulose. La cellulose est un polymère glucidique de degré de polymérisation de 15000 environ. Dans son état naturel, elle est fibrillaire et partiellement cristalline. Le caractère très structuré des fibrilles explique la grande résistance aux attaques chimiques et la grande stabilité thermique de la cellulose. La lignine est un polymère complexe d'unités phénylpropane réticulées entre elles par différentes liaisons chimiques. Les hémicelluloses sont tous les polysaccharides autres que la cellulose et les substances pectiques dans la paroi cellulaire. Les hémicelluloses

lient les faisceaux des fibrilles de cellulose pour former des micros fibrilles qui augmentent la paroi cellulaire. Ils sont également réticulés avec la lignine [99-100].

La sciure de bois contient des groupements fonctionnels tels que les hydroxyles, les alcools, et les acides carboxyliques, etc. [101-102]. L'hétérogénéité chimique de la sciure de bois est principalement associée aux différentes fonctions de surface, surtout les groupements oxygénés, qui lui confèrent son caractère acido-basique et déterminent, selon l'environnement (pH de la solution) sa charge électrique [102]. Ces propriétés acido-basiques de surface de la sciure de bois sont très importantes dans le cas de l'adsorption de composés organiques en phase aqueuse. Le tableau I-10 présente les résultats d'une analyse chimique de surface de la sciure de bois « Mansonia » [102].

Caractéristiques	Teneur
<i>Groupements fonctionnels</i>	-
C=O	
COOH	
-OH	
C-N	
NH ₂	
<i>Groupements acides totaux</i>	0,1317mmol/g
Carboxyliques	0,0298 mmol/g
Phénol	0,0482 mmol/g
Lactones	0,0537 mmol/g
<i>Groupements basiques totaux</i>	0,0881 mmol/g

Tableau I-10 : Analyse chimique de surface de la sciure de bois « Mansonia » [102].

Outre les fonctions de surfaces, la sciure de bois est connue pour avoir une surface spécifique relativement faible, généralement de l'ordre de 3 m²/g et comprend essentiellement des macropores [95, 99]. L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) a montré la porosité de la sciure de bois (Figure I-10).

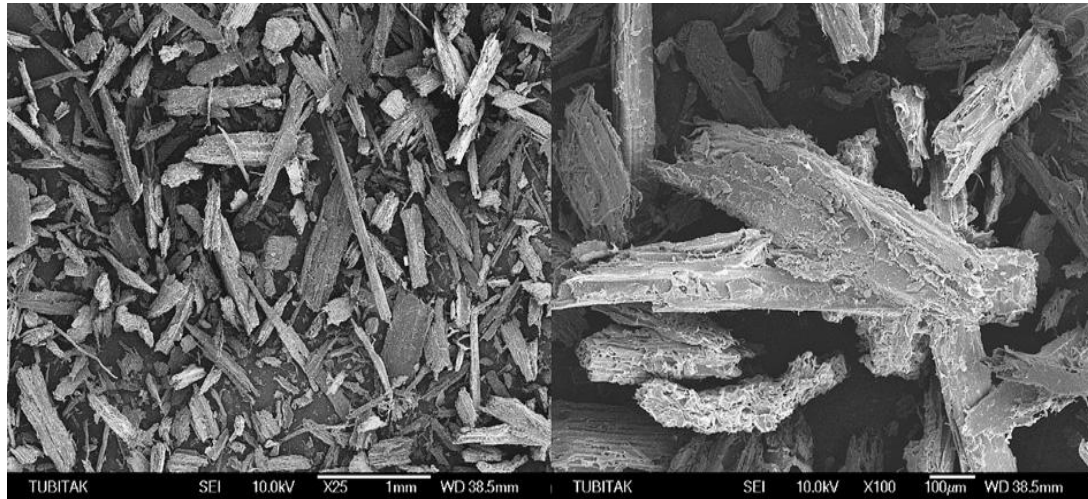


Figure I-10 : Micrographie MEB de la surface de sciure de bois de peuplier [99].

L'élimination des polluants organiques par adsorption sur sciure de bois a fait l'objet de très nombreuses études. Le Tableau I-11 présente des exemples d'études répertoriés sur l'adsorption de polluants organiques sur différents types de sciure de bois.

Type de sciure de bois	Polluant	Capacité d'adsorption (Q)	Remarque	Référence
Sciure de bois résineux	acide bleu 25	10 mg/g	les mêmes auteurs ont réalisé une étude semblable avec d'autres colorants [104]	[103]
Sciure de bois de cèdre	B	142,3 mg/g	-	[98]
Sciure de bois « saguan »	Phénol	146,2 mg/g	L'adsorption sur la sciure de bois polymérisée a été réalisée : Q=185,1 mg/g	[95]

Tableau I-11 : Etudes portant sur l'adsorption de polluants organiques sur différents types de sciure de bois.

Nenkova et Redev [94] ont montré que la sciure de bois, les écorces de bois et la lignine hydrolysée sont de bons adsorbants pour l'élimination du phénol des solutions aqueuses. La capacité d'adsorption diminue dans l'ordre suivant : sciure de bois > écorces de bois > lignine hydrolysée.

La plupart des études soulignent l'importance de la granulométrie des particules de bois, la température, l'agitation, la nature du polluant et le type de la sciure de bois.

La capacité d'adsorption de la sciure de bois peut être améliorée en lui faisant subir un traitement chimique, par exemple par CaCl_2 , ZnCl_2 ou par hydrolyse acide douce, pour modifier les groupes fonctionnels de l'adsorbant [105-106]. Un autre traitement suggéré consiste en une légère modification chimique par greffage de fonctions carboxyliques. L'étude spectroscopique par Infra Rouge confirme la présence de greffons COOH . Le support préparé a montré une bonne aptitude à dépolluer les eaux chargées en colorants [101].

I-13 Processus de transport dans les adsorbants

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère sur trois étapes (Figure I-11):

Etape 1 : Transfert externe (résistance de surface) : les molécules doivent traverser la couche de diffusion autour des grains d'adsorbants pour arriver à la surface de ces derniers. On parle parfois de résistance de surface au transfert vers la particule. Le transfert de masse externe dépend des conditions hydrodynamiques et physico-chimiques du milieu.

Etape 2 : Transferts internes : transfert interne macroporeux et transfert interne microporeux. Le transfert de matière interne macroporeux correspond à la diffusion de l'adsorbat dans les macropores et les mésopores du grain d'adsorbant, généralement de sa surface jusqu'à l'entrée des micropores. Le transfert de matière interne microporeux correspond à la diffusion de l'adsorbat dans les micropores.

Etape 3 : Cinétique d'adsorption intrinsèque : les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie. Cette étape est très rapide pour l'adsorption physique.

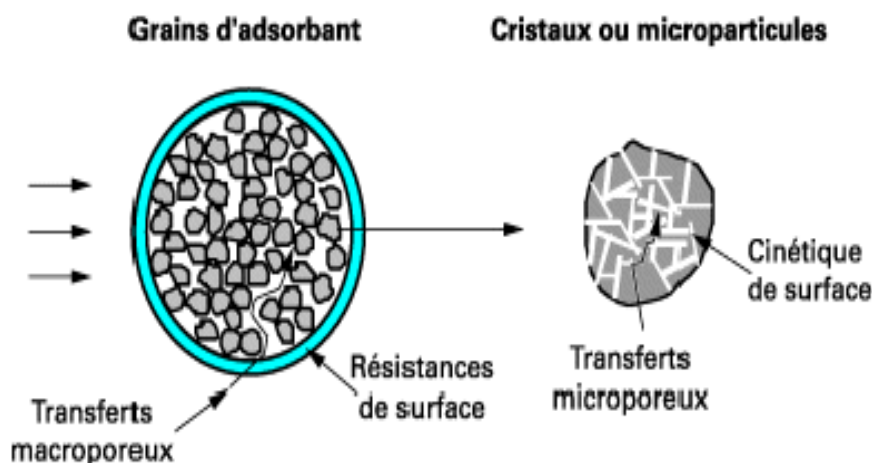


Figure I-11 : Schéma du mécanisme de transport en adsorption [84].

I-14 Différents types d'adsorption

Il existe deux types de processus d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption.

L'adsorption physique met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et fait intervenir des forces intermoléculaires relativement faibles: la désorption peut donc être totale. Contrairement à la chimisorption, la physisorption est un phénomène non spécifique donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat.

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Comme une seule couche au plus d'adsorbat peut se lier chimiquement à la surface de l'adsorbant, la chimisorption est nécessairement restreinte à une monocouche. De plus, ce phénomène est spécifique car la formation de liens chimiques (pouvant modifier la nature de l'adsorbat puisque des ruptures de liaison peuvent se produire) a lieu entre une molécule adsorbée et une position particulière de l'adsorbant (site chimiquement actif).

I-15 Isotherme d'adsorption

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption. En effet quand une solution est mise en contact prolongé avec un adsorbant, on atteint un équilibre thermodynamique entre les molécules adsorbées et celles présentes en phase liquide.

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. Pour une espèce donnée, l'isotherme d'adsorption exprime la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (q_e) en fonction de la concentration dans la phase liquide à l'équilibre (C_e). L'IUPAC a répertorié cinq types d'isothermes dans le cas de l'adsorption de molécules en phase gaz [107] tandis que Giles et Smith (1974) [108] en ont répertorié quatre dans le cas de l'adsorption de molécules en phase liquide : les isothermes de type L, S, C et H dont les allures sont présentées à la Figure I-12.

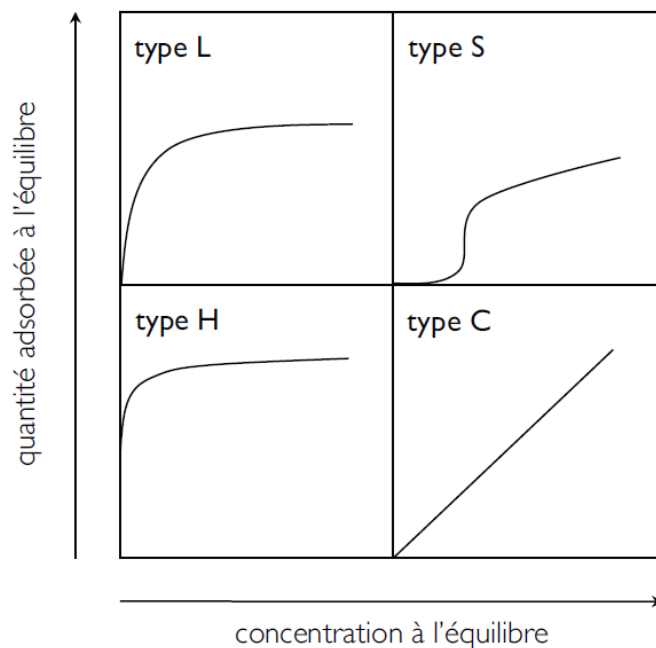


Figure I-12 : Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure [108].

Les isothermes les plus communes sont les isothermes de type L et H. Elles sont souvent modélisées par les modèles de Langmuir et Freundlich.

Modèle de Langmuir

La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations. La forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouche. On considère dans ce cas que les sites d'adsorption sont équivalents : l'adsorption est homogène. Une isotherme de type L est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé, les pores sont de dimension trop faible pour permettre la formation d'une couche supplémentaire. Cette forme d'isotherme est à rapprocher du modèle de Langmuir. Le modèle de Langmuir est caractérisé par le fait que l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergétiquement équivalents. Chaque site ne peut contenir qu'une seule molécule, il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Modèle de Freundlich

Dans ce cas, l'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche. Ce type d'isotherme est observé dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux ou mésoporeux important. Dans le cas d'un adsorbant avec des surfaces hétérogènes, on peut utiliser le modèle de Freundlich.

Les équations des deux modèles seront données dans le paragraphe III-4 du chapitre III.

I-16 Conclusion

Ce chapitre a présenté, un aperçu sur les sources de pollution et les divers techniques et procédés de dépollution. Une attention particulière a été portée sur la technique de la dégradation électrochimique des polluants tout en précisant que la limitation cinétique de la technique est liée au transfert de matière pour le traitement des effluents dilués en raison des faibles concentrations généralement traitées par cette technique. Le couplage de l'électrochimie avec une étape de pré-concentration peut rendre le procédé global plus efficace. L'utilisation d'un adsorbant pourrait permettre de concentrer un polluant afin d'améliorer la vitesse d'un traitement par voie électrochimique. Ainsi, le couplage adsorption/oxydation électrochimique est bien détaillé. Parmi les différents adsorbants utilisés en pratique, nous avons relevé l'intérêt des produits à très faible coût et facilement disponibles.

I-17 Références

- [1] C. Ayral, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, Thèse Université Paul Sabatier Toulouse (2009).
- [2] G. Crini, P.M. Badot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Chapitre 1. Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles. G. Crini, P.M. Badot, N. Morin Crini, G. Torri, Presses universitaires de Franche-Comté, Université de Franche-Comté (2007).
- [3] D. Pokhrel, T. Viraraghavan, Treatment of pulp and paper mill wastewater-a review (2004), 33, 37-58.
- [4] M. Marchand, La contamination des eaux continentales par les micropolluants organiques-synthèse bibliographique, Revue des Sciences de l'Eau (1989), 2, 229-264.
- [5] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, thèse (cotutelle) Université Tunis El Manar-Université Paris-Est (2008).
- [6] P. Servais, La matière organique dans les milieux naturels. Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées (1999).
- [7] K. Specht, T. Platzek, Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects, Deut Lebensm-Rundsch (1995), 91, 352-359.
- [8] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.F. Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires, Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science (2009), 22, 535-564.
- [9] R.L. Taken, R.J. Lewis, Registry of toxic effects of chemical substances, National Institute for Occupational Safety and Health DHHS (NIOSH) (1983), 2, 1981-1982.
- [10] J.C. Greene, G.L. Baughman, Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green algae *Selenastrum capricornutum*, Textile Chemist and Colorist (1996), 28, 23-30.
- [11] L.W. Little, M.A. Chillingworth, in Reports on selected dyes and their effect, American Dye Manufacturers Institute, New York (1974).
- [12] A.E. Clarke, R. Anliker, Organic dyes and pigments, in The handbook of environmental chemistry, Hutzinger, Springer-Verlag, Berlin (1980).
- [13] G. Miquel, Annexes au rapport parlementaire (2003), Sénat: Paris, 1-293.
- [14] M. Adosinda, M. Martins, N. Lima, A.J.D. Silvestre, M. Joao Queiroz, Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes, Chemosphere (2003), 52, 967-973.

- [15] M. Beccari, G. Carucci, M. Majone, L. Torrissi, Role of lipids and phenolic compounds in the anaerobic treatment of olive oil mill effluents, *Environmental Technology* (1999), 20, 105-110.
- [16] R.C. Loehr, *Pollution Control for Agriculture*, Academic Press (1977), New York, 382.
- [17] G. M. Walker, Weatherley L. R. Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds, *Water Research* (1997), 31, 2093–2101.
- [18] P. Canizares, M. Carmona, O. Baraza, A. Delgado, M.A. Rodrigo, Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400, *Journal of Hazardous Materials* (2006), B131, 243–248.
- [19] S.A. Snyder, S. Adham, A.M. Redding, F.S. Cannon, J. De Carolis, J. Oppenheimer, E.C. Wert, Y. Yoon, Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals, *Desalination* (2007), 202, 156- 181.
- [20] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology* (2001), 77, 247-255.
- [21] R. Berenguer, J. P. Marco-Lozar, C. Quijada, D. Cazorla-Amoros, E. Morallon, Comparison among Chemical, Thermal, and Electrochemical Regeneration of Phenol-Saturated Activated Carbon, *Energy Fuels* (2010), 24, 3366-3372.
- [22] K. Djamel Belaid, S. Kacha, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois, *Revue des Sciences de l'Eau* (2012), 24, 131-144.
- [23] N. Kannan, M. M. Sundaram, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons- a comparative study, *Dyes Pigments* (2001), 51, 25-40.
- [24] V.V. Basava Rao, S.R. Mohan Rao, Adsorption studies on treatment of textile dyeing industrial effluent by fly ash, *Chemical Engineering Journal* (2006), 116, 77–84.
- [25] R.D. Vidic, C.H. Tessmer, L.J. Uranowski, Impact of surface properties of activated carbons on oxidative coupling of phenolic compounds, *Carbon* (1997), 35, 1349-1359.
- [26] A.M. Deegan, B. Shaik, K. Nolan, K. Urell, M. Oelgemöller, J. Tobin, A. Morrissey, Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies, *International Journal of Environmental Science Technology* (2011), 8, 649-666.
- [27] L. Hecini, S. Achour, Elimination des composés organiques phénoliques par coagulation-floculation, *Sciences & Technologie B* (2010), 32, 35-40.
- [28] H. Debellefontaine, M. Chakchouk, J. N. Foussard, D. Tissot, P. Striolo, Treatment of organic aqueous wastes: wet air oxidation and wet peroxide oxidation, *Environmental Pollution* (1996), 92, 155-164.

- [29] G. Ciardelli, N. Ranieri, The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation, *Water Research* (2001), 35, 567-572.
- [30] M. Khemis, J.P. Leclerc, G. Tanguy, G. Valentin, F. Lapique, Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: Experimental investigations and an overall interpretation model, *Chemical Engineering Science* (2006), 61, 3602-3609.
- [31] E. Brillas, B. Boye, I. Sirés, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, C. Arias, P.L. Cabot, et C. Comninellis, Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode, *Electrochimica Acta* (2004), 49, 4487-4496.
- [32] N. Oturan, M. Hamza, S. Ammar, R. Abdelhedi, M.A. Oturan, Oxidation/mineralization of 2-Nitrophenol in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using Pt/carbon-felt and BDD/carbon-felt cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2011), 661, 66-71.
- [33] D. Wabner, C. Grambow, Reactive intermediates during oxidation of water at lead dioxide and platinum electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1985), 195, 95-108.
- [34] S. Stucki, R. Kötz, B. Carcer, W. Suter, Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part II: Anode performance and applications, *Journal of Applied Electrochemistry* (1991), 21, 99-104.
- [35] S. Ammar, R. Abdelhedi, C. Flox, C. Arias, E. Brillas, Electrochemical degradation of the dye indigo carmine at boron-doped diamond anode for wastewaters remediation, *Environmental Chemistry Letters* (2006), 4, 229-233.
- [36] E. Weiss, K. Groenen-Serrano, A. Savall, A comparison study of electrochemical degradation of phenol on boron doped diamond and lead dioxide, *Journal of Applied Electrochemistry* (2008), 38, 329-337.
- [37] C.A. Martínez-Huitle, E. Brillas, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. A general review, *Applied Catalysis B: Environmental* (2009), 87, 105-145.
- [38] M. Hamza, R. Abdelhedi, E. Brillas, I. Sirés, Comparative electrochemical degradation of the triphenylmethane dye Methyl Violet with boron-doped diamond and Pt anodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2009), 627, 41-50.
- [39] J.E. Vitt, D.C. Johnson, The importance of Anodic Discharge of H₂O in Anodic Oxygen-Transfer Reactions, *Journal of Electrochemical Society* (1992), 139, 774-778.

- [40] E. Weiss, Etude cinétique de la dégradation électrochimique de composées organiques sur l'anode de Diamant Dopé au Bore : Application à la dépollution d'effluents aqueux, Thèse Université Paul Sabatier Toulouse (2006).
- [41] S. Trasatti, Electrocatalysis by oxides - Attempt at a unifying approach, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1980), 111, 125-131.
- [42] C. Comninellis, Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment, *Electrochimica Acta* (1994), 39, 1857-1862.
- [43] A. Kapalka, B. Lanova, H. Baltruschat, G. Foti, C. Comninellis, Electrochemically induced mineralization of organics by molecular oxygen on boron-doped diamond electrode, *Electrochemistry Communications* (2008), 10, 1215–1218.
- [44] B. Marselli, J. García-Gómez, P.A. Michaud, M.A. Rodrigo, C. Comninellis, Electrogenation of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes, *Journal of Electrochemical Society* (2003), 150, D79-D83.
- [45] J.J. Carey, C.S. Christ, S.N. Lowery, Method of electrolysis employing a doped diamond anode to oxidize solutes in wastewater (1995), Brevet US 5399247 A.
- [46] M.H.P. Santana, L.A. De Fariab, J.F.C. Boodts, Electrochemical characterisation and oxygen evolution at a heavily boron doped diamond electrode, *Electrochimica Acta* (2005), 50, 2017-2027.
- [47] R. Kötz, S. Stucki, B. Carcer, Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes, *Journal of Applied Electrochemistry* (1991), 21, 14-20.
- [48] D. Gandini, P.A. Michaud, I. Duo, E. Mahé, W. Haenni, A. Perret, C. Comninellis, Electrochemical Behavior of Synthetic Boron-Doped Diamond Thin Film Anodes, *New diamond and Frontier Carbon Technology* (1999), 9, 303-316.
- [49] Y.V. Pleskov, A.Y. Sakharova, M.D. Krotova, L.L. Bouilov, P.V. Spitsyn, Photoelectrochemical properties of semiconductor diamond, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1987), 228, 19-27.
- [50] I. Duo, C. Lévy-Clément, A. Fujishima, C. Comninellis, Electron transfer kinetics on boron-doped diamond Part I: Influence of anodic treatment, *Journal of Applied Electrochemistry* (2004), 34, 935-943.
- [51] N. Katsuki, E. Takahashi, M. Toyoda, T. Kurosu, M. Iida, S. Wakita, Y. Nishiki, T. Shimamune, Water Electrolysis Using Diamond Thin-Film Electrodes, *Journal of Electrochemical Society* (1998), 145, 2358-2362.

- [52] G. Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separation and Purification Technology* (2004), 38, 11-41.
- [53] J. Iniesta, E. Exposito, J. Gonzalez-García, V. Montiel, A. Aldaz, Electrochemical Treatment of Industrial Wastewater Containing Phenols, *Journal of Electrochemical Society* (2002), 149,D57-D62.
- [54] J. Iniesta, P.A. Michaud, M. Panizza, G. Cerisola, A. Aldaz, C. Comninellis, Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode, *Electrochimica Acta* (2001), 46, 3573-3578.
- [55] P. Canizares, J. Lobato, R. Paz, M.A. Rodrigo, C. Saez, Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes, *Water Research* (2005), 39, 2687-2703.
- [56] M. Panizza, A. Barbucci, R. Ricotti, G. Cerisola, Electrochemical degradation of methylene blue, *Separation and Purification Technology*(2007),54, 382-387.
- [57] W. Haenni, P. Rychen, M. Fryda, C. Comninellis, Industrial application of diamond electrodes. Chapter 5, Elsevier Inc. (2004), ISBN 0 12 752186 0.
- [58] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochimie : Principe, Méthodes et Applications*, Masson (1983), Paris, ISBN 2 225 78595 3.
- [59] M. Panizza, P.A. Michaud, G. Cerisola, Ch. Comninellis, Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2001), 507, 206–214.
- [60] F. Walsh, *A First Course in Electrochemical Engineering* (1993), Hants: Alresford Press.
- [61] I. Troster, M. Fryda, D. Herrmann, L. Schafer, W. Hanni, A. Perret, M. Blaschke, A. Kraft, M. Stadelmann, Electrochemical advanced oxidation process for water treatment using DiaChem® electrodes, *Diamond and Related Materials* (2002), 11, 640–645.
- [62] L. Lipp, D. Pletcher, Extended area electrodes based on stacked expanded titanium meshes, *Electrochimica Acta* (1997), 42,110-1111.
- [63] J.O'M. Bockis, J. Kim, Effect of contact resistance between particles on the current distribution in a packed bed electrode, *Journal of Applied Electrochemistry* (1997), 27, 890 - 901.
- [64] M.D. Trong, Mise au point du fonctionnement d'un réacteur pilote à anode en lit fluidisé pour les traitements des effluents industriels par oxydation électrochimique, Thèse, Faculté des études supérieures et de la recherche-Université de Moncton (1999).
- [65] N. Belhadj Tahar, R. Abdelhedi, A. Savall, Electrochemical polymerisation of phenol in aqueous solution on a Ta/PbO₂ anode, *Journal of Applied Electrochemistry* (2009), 39, 663-669.

- [66] N. Belhadj Taher, A. Savall, Electrochemical removal of phenol in alkaline solution. Contribution of the anodic polymerization on different electrode materials, *Electrochimica Acta* (2009), 54, 4809-4816.
- [67] L. Xu, Z. Guo, L. Du, J. He, Decolourization and degradation of C.I. Acid Red 73 by anodic oxidation and the synergy technology of anodic oxidation coupling nanofiltration, *Electrochimica Acta* (2013), 97, 150– 159.
- [68] A.Y. Bagastyo, D. J. Batstone, I. Kristiana, W. Gernjak, C. Joll, J. Radjenovic, Electrochemical oxidation of reverse osmosis concentrate on boron-doped diamond anodes at circumneutral and acidic Ph, *Water Research* (2012), 46, 6104-6112.
- [69] S.H. Lin, C.F. Peng, Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge, *Water Research* (1996), 30, 587–592.
- [70] X. Qu, M. Tian, B. Liao, A. Chen, Enhanced electrochemical treatment of phenolic pollutants by an effective adsorption and release process, *Electrochimica Acta* (2010), 55, 5367–5374.
- [71] M. Chen, W. Ding, J. Wang, G. Diao, Removal of azo dyes from water by combined techniques of adsorption, desorption, and electrolysis based on a supramolecular sorbent, *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2013), 52, 2403–2411.
- [72] P.H. Owen, J.P. Barry, Environics Inc., Huntington Beach, California (1972), Report number PB 239156.
- [73] M. Garcia-Oton, F. Montilla, M. A. Lillo-Rodenas, E. Morallon, J. L. Vazquez. Electrochemical Regeneration of Activated Carbon Saturated with Toluene, *Journal of Applied Electrochemistry* (2005), 35, 319-325.
- [74] J.L. Boudenne, O. Cerclier, J. Galéa, E. Vander Vlist. Electrochemical oxidation of aqueous phenol at a carbon black slurry electrode, *Applied Catalysis A: General* (1996), 143, 185-202.
- [75] A.M. Polcaro, S. Palma, F. Renoldi, M. Mascia, Three-dimensional electrodes for the electrochemical combustion of organic pollutants, *Electrochimica Acta* (2000), 46, 389-394.
- [76] R.M. Narbaitz, J. Cen, Electrochemical Regeneration of Granular Activated carbon, *Water Research* (1994), 28, 1771-1778.
- [77] M.G. Zhou, L. Lei, The role of activated carbon on the removal of p-nitrophenol in an integrated three-phase electrochemical reactor, *Chemosphere* (2006), 65, 1197-1203.
- [78] R.M. Narbaitz, J. McEwen, Electrochemical regeneration of field spent GAC from two water treatment plants, *Water Research* (2012), 46, 4852–4860.

- [79] P. Canizares, J. Lobato, J. Garcia-Gomez, M.A. Rodrigo, Combined adsorption and electrochemical processes for the treatment of acidic aqueous phenol wastes, *Journal of Applied Electrochemistry* (2004), 34, 111–117.
- [80] N.W. Brown, E.P.L. Roberts, A.A. Garforth, R.A.W. Dryfe, Electrochemical regeneration of a carbon-based adsorbent loaded with crystal violet dye, *Electrochimica Acta* (2004), 49, 3269–3281.
- [81] N.W. Brown, E.P.L. Roberts, A. Chasiotis, T. Cherdron, N. Sanghrajka, Atrazine removal using adsorption and electrochemical regeneration, *Water Research* (2004), 38, 3067–3074.
- [82] F.M. Mohammed, E.P.L. Roberts, A. Hill, A. K. Campen, N.W. Brown, Continuous water treatment by adsorption and electrochemical regeneration, *Water Research* (2011), 45, 3065-3074.
- [83] D.W. Breck, *Zeolite molecular sieves : structure, chemistry and use*, John Wiley&Sons (1974), New York, ISBN 0 471 099856.
- [84] N.J. Krou, *Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques*, Thèse Université de Toulouse (2010).
- [85] F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, Textural and chemical characterization of microporous carbons, *Advances in colloid and Interface Science* (1998), 76-77, 271-294.
- [86] P.J.M. Carrott, R.A. Roberts, K.S.W. Sing, Adsorption of nitrogen by porous and nonporous carbons, *Carbon* (1987), 25, 59-68.
- [87] L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. In: Radovic LR, editor, *Chemistry and physics of carbon* (2000), 27, 227–405.
- [88] F. Banat, S. Al-Asheh, R. Al-Ahmad, F. Bni-Khalid, Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal, *Bioresource Technology* (2007), 98, 3017–3025.
- [89] Y.S. Ho, T. H. Chiang, Y.M. Hsueh, Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent, *Process Biochemistry* (2005), 40, 119–124.
- [90] A.E. Ofomaja, Kinetics and mechanism of methylene blue sorption onto palm kernel fibre, *Process Biochemistry* (2007), 42, 16–24.
- [91] S.J. Allen, Q. Gan, R. Matthews, P.A. Johnson, Kinetic modeling of the adsorption of basic dyes by kudzu, *Journal of Colloid and Interface Science* (2005), 286, 101–109.
- [92] Y.S. Ho, G. McKay, Kinetic Models for the Sorption of Dye from aqueous solution by wood, *Trans IChemE* (1998), 6, 183-191.

- [93] V.K. Garg, M. Amita, R. Kumar, R. Gupta, Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste, *Dyes and Pigments* (2004), 63, 243-250.
- [94] Md. Ahmaruzzaman, Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review, *Advances in Colloid and Interface Science* (2008), 143, 48–67.
- [95] N. Jadhav, A.K. Vanjara, Removal of phenol from waste water using sawdust, polymerized sawdust and sawdust carbon, *Indian Journal of Chemical Technology* (2004), 11, 35-41.
- [96] F.A. Batzias, D.K. Sidiras, Simulation of dye adsorption by beech sawdust as affected by pH, *Journal of Hazardous Materials* (2007), 141, 668–679.
- [97] M. Mazet, O. Dusart, M. Roger, D. Dussoubs-Marmier, Elimination de colorants de l'industrie textile par des sciures de bois, *Revue Des Sciences de l'Eau* (1990), 3, 129-149.
- [98] O. Hamdaoui, Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick, *Journal of Hazardous Materials* (2006), B135, 264–273.
- [99] H. Pekku, I. Uzun, F. Guzel, Kinetics and thermodynamics of the adsorption of some dyestuffs from aqueous solution by poplar sawdust, *Bioresource Technology* (2008), 99, 2009–2017.
- [100] F. Avat, Contribution à l'étude des traitements thermiques du bois jusqu'à 300°C : Transformations chimiques et caractérisations physico-chimiques , Thèse Ecoles Nationales des Mines de Saint-Etienne et de Paris (1993).
- [101] S. Elbariji, M. Elamine, H. Eljazouli, H. Kabli, A. Lacherai, A. Albourine, Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels, *Comptes Rendus Chimie* (2006), 9, 1314–1321.
- [102] A.E. Ofomaja, E.I. Unuabonah, N.A. Oladoja, Competitive modeling for the biosorptive removal of copper and lead ions from aqueous solution by *Mansonia* wood sawdust, *Bioresource Technology* (2010), 101, 3844–3852.
- [103] V.J.P. Poots, G. McKay, J.J. Healy, The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents-Wood, *Water Research* (1976), 10, 1067-1070.
- [104] V.J.P. Poots, G. McKay, J.J. Healy, Removal of basic dye from effluent using wood as an adsorbent, *Journal of the Water Pollution Control Federation* (1978), 50, 926-939.
- [105] F.A. Batzias, D.K. Sidiras, Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems, *Journal of Hazardous Materials* (2007), 149, 8–17.

- [106] F.A. Batzias, D.K. Sidiras, Dye adsorption by calcium chloride treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems, *Journal of Hazardous Materials* (2004), B114, 167–174.
- [107] B.B. Balbuena, C. Lastoskie, K.E. Gubbina, N. Quirke, Theoretical interpretation and classification of adsorption isotherms for simple fluids, *Fundamentals of adsorption* (1992), Kyoto.
- [108] H. Giles, D. Smith, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, I. Theoretical, *Journal of Colloid and Interface Science* (1974), 47, 755-765.

Chapitre II

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

II- DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Le but de ce chapitre est de présenter les dispositifs expérimentaux employés pour l'étude du couplage adsorption-électrochimie ainsi que les méthodes d'analyses.

Dans une première partie, les différents produits choisis seront présentés et leurs caractéristiques décrites. Ensuite, les différents dispositifs des expériences d'adsorption et d'électrolyse seront exposés ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés dans ces expériences.

En deuxième lieu, seront présentées les différentes méthodes d'analyses employées pour doser les polluants (phénol et BM) et pour évaluer la performance des électrolyses. Les techniques de caractérisation des adsorbants étudiées seront aussi évoquées.

II-1 Produits utilisés

II-1-1- Choix des molécules étudiées

Les études du couplage adsorption-oxydation électrochimique ont été réalisées avec des solutions synthétiques contenant des composés de la famille des phénols et des colorants. Les molécules choisies sont présentes dans de nombreuses eaux résiduaires issues d'industries diverses (sites pétrochimiques, raffineries, industries des plastiques, colorants, pesticides, textiles etc.), leur toxicité, même à faible concentration, et leur non biodégradabilité est un obstacle à leur utilisation ou au recyclage de l'eau. Le BM (BM) et le phénol, qui correspondent à ces diverses caractéristiques, ont été choisis pour tester le couplage adsorption-oxydation électrochimique. Leurs structures chimiques sont représentées aux figures II-1 et II-2.

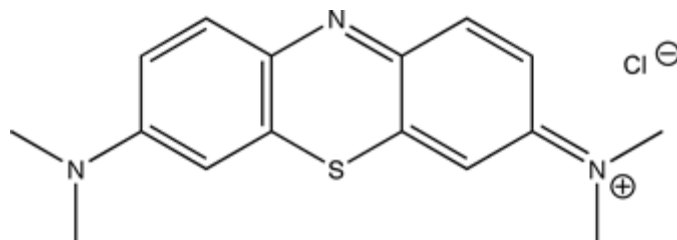
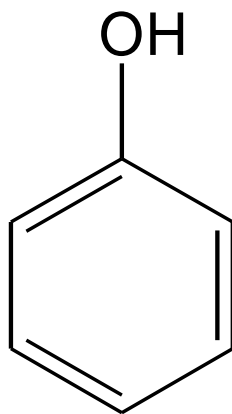


Figure II-1 : Structure chimique du bleu de méthylène (BM).

**Figure II-2** : Structure chimique du Phénol.

II-1-2- Réactifs

Les produits chimiques utilisés au cours cette étude (Tableau II-1) sont de qualité analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable. Les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra pure ayant une résistivité égale à 18,2 MΩ cm à 25°C, obtenue à l'aide d'un système Millipore.

Produit	Fournisseur	Pureté
Phénol	Merck	99,5%
BM	Merck	99%
p-Benzoquinone	Aldrich	98%
Acide oxalique	Aldrich	99%
Acide maléique	Aldrich	99%
Acide formique	Aldrich	99%
Sulfate de sodium anhydre	Fluka	99,5%
Hydroxyde de sodium	Fluka	99%
Acide sulfurique	Scharlau	Solution aqueuse à 96% en H ₂ SO ₄
Acétonitrile	Panreac	Grade HPLC

Tableau II-1 : Produits chimiques utilisés dans cette étude.

II-1-3- Matériaux adsorbants étudiés

II-1-3-1- Charbon actif

Le premier adsorbant étudié est un charbon actif commercial, sous la forme de particules de 0,4 mm environ, obtenues après broyage, tamisage et lavage. Le charbon en grain est fourni par la société Merck (référéncé « Merck 2514 ») obtenu à partir du bois de hêtre. Ses caractéristiques physico-chimiques ont été déjà étudiées par Ayral [1] et sont présentées dans le tableau II-2.

Surface spécifique (m ² /g)	Volume microporeux (cm ³ /g)	Volume mésoporeux (cm ³ /g)	Diamètre moyens des pores (Å)	pH _{PZC}
980	0,37	0,2	22	8,9

Tableau II-2 : Principales caractéristiques du charbon actif Merck 2514 [1].

II-1-3-2- Sciure de bois

La sciure de bois utilisée dans cette étude est obtenue à partir du bois rouge, provenant des arbres conifères, employé par des artisans d'une usine de menuiserie locale (Sfax-Tunisie). La sciure de bois a été lavée, séchée à 100°C puis tamisée pour récupérer les particules ayant une granulométrie comprise entre 0,5 et 1,12 mm associées à une surface spécifique BET de 0,4 m²/ g.

II-1-3-3- Nyex®1000

Le troisième adsorbant choisi pour cette étude est un composé d'intercalation en graphite, Nyex® 1000, fourni par la société Arvia technology Ltd. Les caractéristiques communiquées par le fabricant sont la granulométrie comprise entre 100 et 700 µm, la surface spécifique BET de 1 m²/ g et la conductivité électronique de l'ordre de 0,16/Ω.cm.

II-2 Dispositifs expérimentaux

II-2-1- Adsorption

L'étude de l'adsorption a d'abord été abordée en utilisant des cuves agitées thermostatées (adsorption en batch), puis poursuivie dans un dispositif à lit fixe (adsorption sur colonne).

II-2-1-1- Adsorption en batch

II-2-1-1-1- Cellule batch

Le premier dispositif expérimental (Figure II-3) utilisé est une cellule en verre, avec double enveloppe, thermostatée. Une quantité connue d'adsorbant est introduite dans la cellule avec un volume d'une solution de polluant de concentration connue. Pour étudier les cinétiques d'adsorption, des prélèvements ont été réalisés au cours du temps jusqu'à l'équilibre. Ces prélèvements sont filtrés par des filtres polytétrafluoroéthylène (PTFE) afin d'enlever l'adsorbant entraîné puis analysés.

II-2-1-1-2- Système d'agitation multiposte

Les isothermes d'adsorption ont été déterminées en utilisant le dispositif montré à la Figure II-4. Ce système permet de réaliser jusqu'à 8 essais en même temps. Il comprend un bain thermostaté dans lequel on plonge des erlenmeyers identiques avec des rapports variables polluant/adsorbant. L'ensemble est mis sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique multiposte pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Le mélange est ensuite filtré puis analysé. Il est à noter qu'au cours de cette étude, nous avons fait varier soit la masse de l'adsorbant à concentration initiale de polluant fixée, soit la concentration initiale de polluant à masse d'adsorbant donnée.

Pour les expériences d'adsorption en batch, les quantités des polluants adsorbés (Q_{ads}) sont calculées en utilisant l'Equation II-1.

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_f)V}{m} \quad \text{Equation II-1}$$

Avec :

Q_{ads} : quantité du polluant adsorbé par gramme d'adsorbant en mg/g.

C_0 : concentration initiale du polluant en solution en mg/L.

C_f : concentration finale du polluant en solution (après adsorption) en mg/L.

V : volume de la solution en L.

m : masse de l'adsorbant en g.

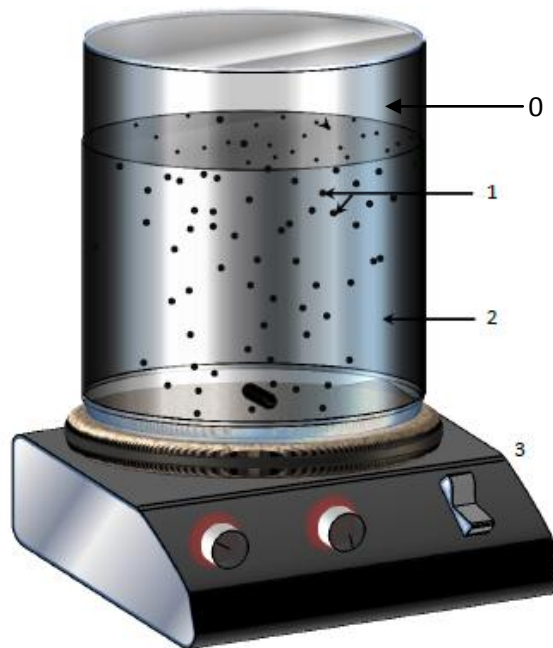


Figure II-3 : Montage de la cellule batch. (0) cellule thermostatée, (1) adsorbant, (2) Solution de polluant, (3) agitateur.

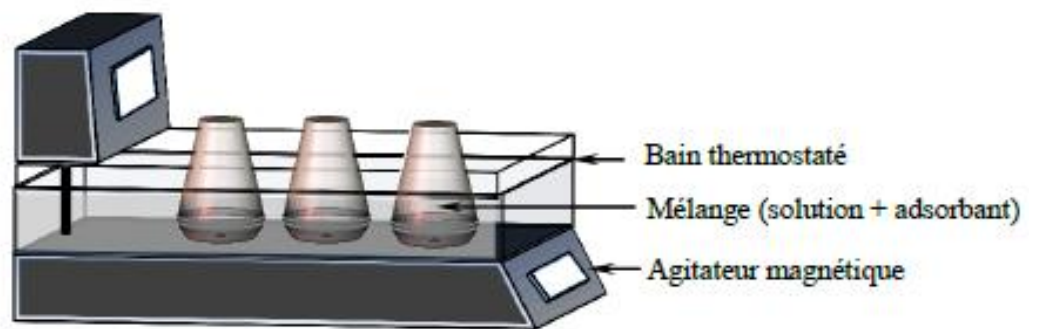


Figure II-4 : Dispositif expérimental du système d'agitation multiposte utilisé pour l'adsorption batch.

II-2-1-1-3- Conditions opératoires

L'ensemble des conditions opératoires étudiées pour l'adsorption en batch est récapitulé dans le Tableau II-3.

Paramètres		Etude de la cinétique d'adsorption (cellule batch)		Etude des isothermes d'adsorption (système d'agitation multiposte)	
		Phénol	BM	Phénol	BM
Masse de l'adsorbant (g)	Sciure de bois	2	2	1	0,5
	Charbon actif	5	-	5	-
	Nyex	-	2	-	0,5-8
Volume de la solution à traiter (mL)	Sciure de bois	100	100	100	50
	Charbon actif	250	-	250	-
	Nyex	-	100	-	100
Concentration initiale en polluant (mg/l)	Sciure de bois	100	300	80-2100	12-600
	Charbon actif	3000	-	500-12000	-
	Nyex	-	100	-	100
Durée de l'expérience (h)	Sciure de bois	1	2	1	1
	Charbon actif	168	-	168	-
	Nyex	-	1	-	1
Température (°C)	Sciure de bois	30	30	30	30 ; 40 et 50
	Charbon actif ou Nyex	30	30	30	30

Tableau II-3 : Conditions opératoires des adsorptions réalisées en cellule type batch.

II-2-1-2- Adsorption sur colonne

Avant de démarrer l'oxydation électrochimique, il est nécessaire de s'assurer que la charge maximale de l'adsorbant en polluant est atteinte. Pour cela, des colonnes d'adsorption ont été employées qui permettent une saturation rapide de l'adsorbant. Le dispositif expérimental utilisé est représenté à la Figure II-5. Il comprend une colonne en verre, d'une hauteur de 30 cm et de diamètre interne 1,5 cm, remplie d'une masse donnée d'adsorbant, préalablement lavée à l'eau ultra pure, prise en sandwich entre deux couches de laine de verre. La solution à traiter (solution de phénol ou de BM de concentration initiale connue) traverse la colonne d'adsorption par gravité avec un débit de l'ordre de 0,3 mL/min. L'opération d'adsorption est arrêtée lorsque le polluant n'est plus retenu (sa concentration en sortie de colonne est égale à celle de la solution à traiter). La solution résiduelle dans la colonne est alors aspirée. Ensuite, l'adsorbant est enlevé de la colonne et laissé tel quel pendant quelques heures à température ambiante pour séchage.

A partir du bilan matière effectué, la quantité de polluant adsorbé est alors déterminée en utilisant l'Equation II-1.

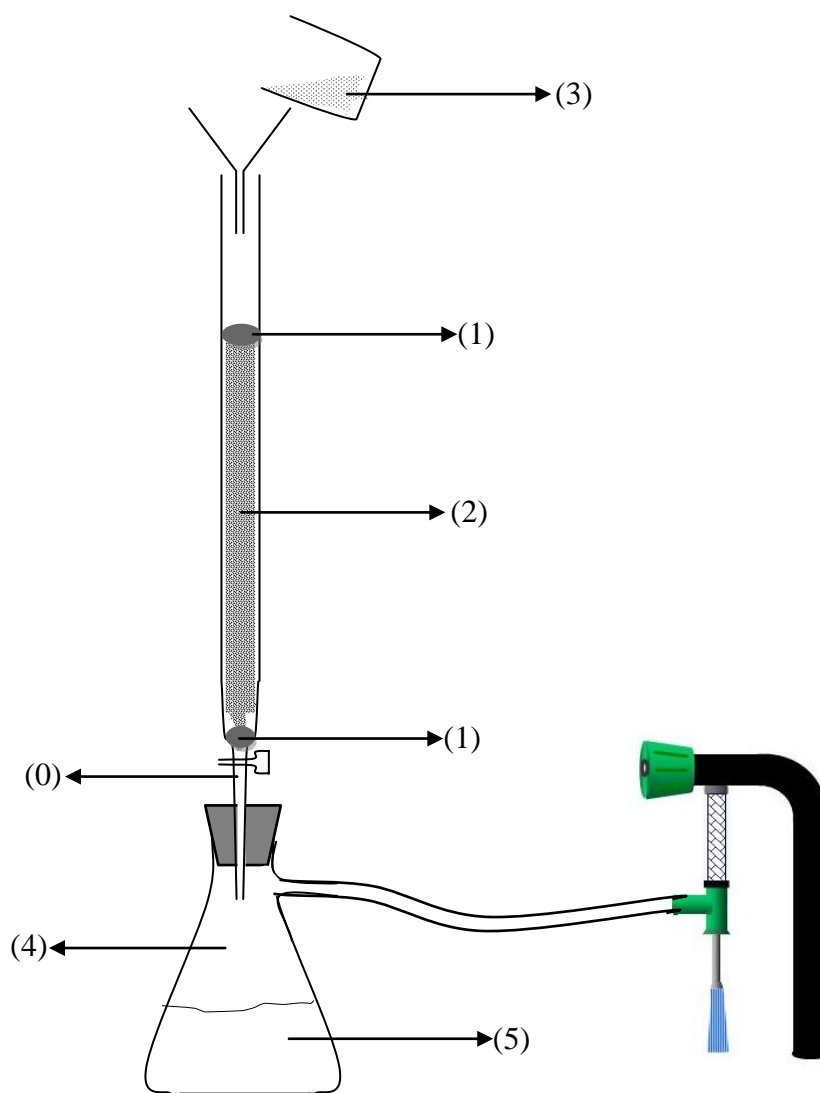


Figure II-5 : Dispositif expérimental utilisé pour l'adsorption sur colonne.
Hauteur de la colonne=30 cm, diamètre interne=1,5 cm et débit=0,3 mL/min.

- (0) Colonne d'adsorption.
- (1) Laine de verre.
- (2) Adsorbant.
- (3) Solution de phénol ou de BM de concentration initiale connue.
- (4) Fiole à vide.
- (5) Solution après adsorption.

II-2-2- Désorption

II-2-2-1- Désorption Simple

Des expériences de désorption ont été menées suite à une adsorption des polluants (réalisée sur colonne) dans le but d'étudier les cinétiques de désorption et de déterminer les limites de désorption sans polarisation. Pour cela, une cellule type batch a été utilisée (Figure II-3). Une masse connue d'adsorbant saturé en polluant est immergée dans une solution aqueuse de Na_2SO_4 , de pH donné, sous agitation constante. La désorption des polluants est suivie jusqu'à l'équilibre final à intervalles de temps réguliers soit par spectroscopie UV-visible soit par HPLC.

Il est à noter que ces expériences ont été effectuées en utilisant une solution aqueuse de Na_2SO_4 0,1M (pH = 6), servant aussi d'électrolyte pour la régénération par électrolyse, pour tous les couples adsorbat/adsorbant étudiés à l'exception du couple phénol/charbon actif. Dans ce cas, une solution aqueuse de Na_2SO_4 0,1M à pH 13, obtenue par ajout d'une masse connue de NaOH, a été utilisée, par analogie avec des conditions utilisées dans des travaux antérieurs qui suggèrent que la désorption du phénol est favorisée en milieu basique [4].

II-2-2-2- Désorption multiple

En vue d'examiner l'effet de la multiplicité des étapes de désorption, des désorptions multiples ont également été effectuées ; le volume total de solution étant le même que celui utilisé dans le cas de la désorption simple. Le procédé de désorption simple (détaillé ci-dessous) est répété 4 fois pour chaque échantillon. Dans chaque étape de désorption, le volume de la solution est le quart de celui de la désorption simple.

II-2-3- Etude électrochimique

II-2-3-1- Les cellules utilisées pour l'oxydation électrochimique

Deux types de cellules ont été utilisés au cours de ce travail. Un réacteur filtre presse avec recirculation pour l'étude de l'oxydation électrochimique des polluants et plus particulièrement du BM, et un réacteur, de type batch, pour les études des régénérations électrochimiques des différents adsorbants.

Il est à noter que toutes les électrolyses ont été réalisées en régime galvanostatique et à température constante (30°C).

II-2-3-1-1- Réacteur électrochimique à recirculation

Le dispositif à recirculation permettant d'électrolyser 1 L de solution est présenté à la Figure II-6. La solution du BM à traiter est stockée dans un réservoir thermorégulé en verre d'un litre (1), et circule dans le réacteur électrochimique (3) par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique (Masterflex 77601-60) équipée de tuyaux de diamètre intérieur 9,5 mm (Tuyaux Masterflex du type Tygon 6408-73).

Un schéma de la cellule électrochimique est présenté à la Figure II-7. Dans cette configuration, l'anode (DDB) et la cathode (Zr) sont des disques d'épaisseur 0,5 mm déposés sur des amenées de courant en cuivre d'épaisseur 1,2 cm. Le contact électrique entre les plaquettes et le support en cuivre est assuré avec de la colle d'argent Epotek E4110 part A. Une vis en cuivre permet d'établir le contact électrique entre l'amenée de courant et le fil relié au générateur. Lorsque les électrodes sont posées sur les amenées de courant, un film de silicone (CAF 4, Rhodia) est déposé sur le pourtour de l'électrode afin de rendre étanche chacune des parties. Il en résulte une aire active de l'anode de 62 cm². L'électrode en diamant dopé au bore utilisée dans cette étude a été élaborée par la société Adamant (Suisse). Le substrat est un disque de silicium polycristallin dopé au bore. Le disque, d'épaisseur 0,5 mm, possède un diamètre de 10 cm.

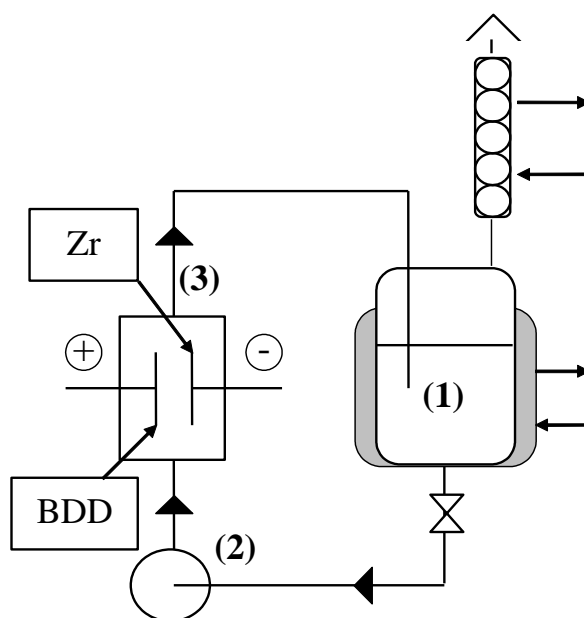


Figure II-6 : Montage du réacteur à recirculation.

(1) Réservoir (2) Pompe péristaltique (3) Réacteur électrochimique



Figure II-7 Cellule électrochimique DiaCell®.

II-2-3-1-2- Cellules batch utilisées pour les régénérations électrochimiques

a- Description

La régénération électrochimique des adsorbants saturés en polluants a été étudiée dans une cellule thermostatée sans séparateur.

Ces expériences ont été réalisées dans un premier temps avec 200 ml de Na_2SO_4 0,1M (milieu neutre : pH 6) pour tous les couples adsorbat/adsorbant, à l'exception du couple phénol/charbon actif pour lequel les mesures ont été réalisées avec 100 ml de Na_2SO_4 à pH 13. L'électrode de travail, en DDB, a une surface active 7 cm^2 et la contre électrode est une grille en platine de surface géométrique $67,5 \text{ cm}^2$. Ces électrolyses sont effectuées à l'aide d'une alimentation stabilisée, Meteix (Figure II-8).

Pour améliorer le procédé, une autre série d'expériences a ensuite été réalisée avec un faible volume de solution électrolytique dans le but de concentrer d'avantage les polluants dans la solution et par suite minimiser la limitation du processus d'électrode par le transfert de matière. Ces expériences ont été réalisées avec 2 g d'adsorbant et un volume de 40 mL de Na_2SO_4 0,1M, ce qui permet d'obtenir une solution 10 fois plus concentrée en polluants que celle obtenue avec 200 ml de Na_2SO_4 0,1M. L'électrode de travail est en DDB d'une surface active 3 cm^2 et la contre électrode est une grille en platine de surface $7,8 \text{ cm}^2$.

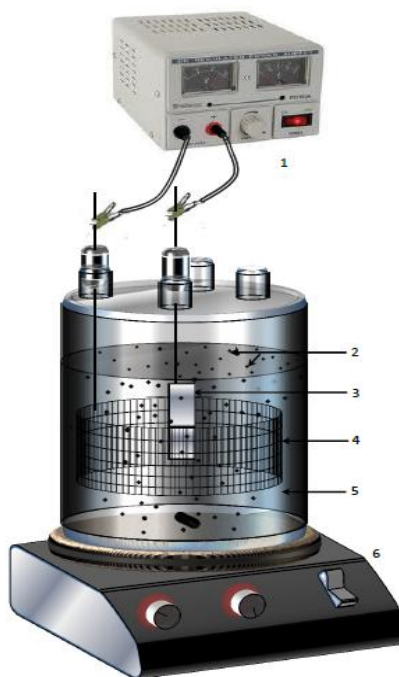


Figure II-8 : Schéma de la cellule électrochimique batch utilisée pour les régénérations électrochimiques. (1) Alimentation stabilisée, (2) Adsorbant, (3) Anode en DDB, (4) cathode en platine, (5) solution de polluant après l'équilibre de désorption dans Na_2SO_4 (0,1A), (6) Agitateur magnétique.

b- Mode opératoire

L'adsorbant préalablement saturé en polluant (après adsorption sur colonne) est immergé dans une solution de Na_2SO_4 à une température de 30°C et sous agitation constante jusqu'à atteindre l'équilibre. L'équilibre de désorption étant atteint, un prélèvement est effectué pour connaître la concentration en polluant à l'équilibre de désorption correspondant aussi à la concentration initiale de l'étape d'oxydation électrochimique. Un courant d'intensité constante est alors appliqué puis des échantillons sont prélevés à intervalles de temps réguliers filtrés et analysés.

Il est à signaler, qu'après avoir procédé à une première régénération électrochimique, l'adsorbant est récupéré par filtration, lavé puis séché à l'étuve à 100°C avant de subir un deuxième cycle d'adsorption.

L'efficacité de la régénération de l'adsorbant, notée E , par électrolyse sur une anode en DDB, a été définie comme le rapport entre la capacité d'adsorption de l'adsorbant après régénération (Q_r), exprimée en mg/g , et la capacité d'adsorption initiale (Q_i), exprimée en mg/g :

$$E = \frac{Q_r}{Q_i} \times 100 \quad \text{Equation II-2}$$

II-2-3-2- Voltamétrie cyclique

Des expériences préliminaires de voltamétrie cyclique ont été réalisées au cours de cette étude dans le but d'examiner le comportement électrochimique du charbon actif.

Les voltamogrammes cycliques ont été tracés sur une table traçante Sefram en utilisant un montage classique à trois électrodes en mode potentiostatique (Figure II-9). L'électrolyte Na_2SO_4 (0,5M) est contenu dans une cellule Metrohm de volume 50 ml, thermorégulée à 25°C . L'électrode de référence est au sulfate mercurieux $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ ($E^0 = 0,61 \text{ V/ESH}$). L'électrode de travail est une pâte de charbon actif formée d'un mélange d'une masse connue de charbon actif avec de huile de paraffine, le mélange est ensuite broyé par un mortier. La contre électrode est en platine.

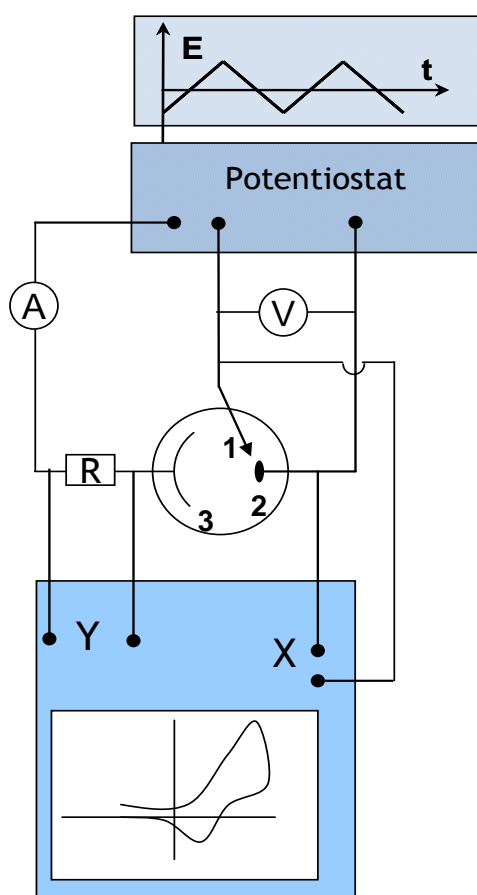


Figure II-9: Montage à trois électrodes.

(1) électrode de référence, (2) électrode de travail, (3) contre électrode.

II-3 Les méthodes analytiques

La concentration des solutions au cours des études d'adsorption, de désorption et d'électrolyse a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible ou bien par chromatographie liquide haute performance tandis que le taux de minéralisation des solutions traitées a été mesuré par les paramètres globaux : demande chimique en oxygène (DCO) et carbone organique total (COT).

II-3-1- Spectrophotométrie UV/Visible

L'évolution de la concentration des polluants (Phénol et BM) est suivie par spectrophotométrie dans le domaine UV-Visible en appliquant la loi de Beer-Lambert qui relie l'absorbance de la lumière par un composé à sa concentration (Equation II-4) :

$$Abs = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad \text{Equation II-4}$$

avec :

Abs : Absorbance, **I₀** : l'intensité du rayon incident, **I** : L'intensité du rayon transmis, **ε** : le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure (L/ mol.cm), **l** : la longueur du trajet optique (cm) et **C** : la concentration du soluté (mol/L).

Le spectrophotomètre utilisé est de marque Hewlett-Packard. Les courbes d'étalonnages sont établies selon la loi de Beer-Lambert, à des concentrations en solution variant de 0 à 50 mg/L (Tableau II-4). Les valeurs des coefficients d'extinction molaires (ε) ainsi que les longueurs d'onde du maximum d'absorption (λ_{max}) sont aussi données dans le Tableau II-4.

Composé	λ _{max} (nm)	ε (L/mol.cm)	Domaine de concentration	Abs=ε.l.C
Phénol	270	1366,5	0-50 mg/L 0-5,3×10 ⁻⁴ mol/L	Abs=0,0145×C
BM	660	6,3×10 ⁴	0-8 mg/L 0-2,5×10 ⁻⁵ mol/L	Abs=0,2003×C

Tableau II-4 : Caractéristiques spectroscopiques des polluants étudiés.

Les courbes d'étalonnages obtenus sont représentées par les Figures II-10 et II-11.

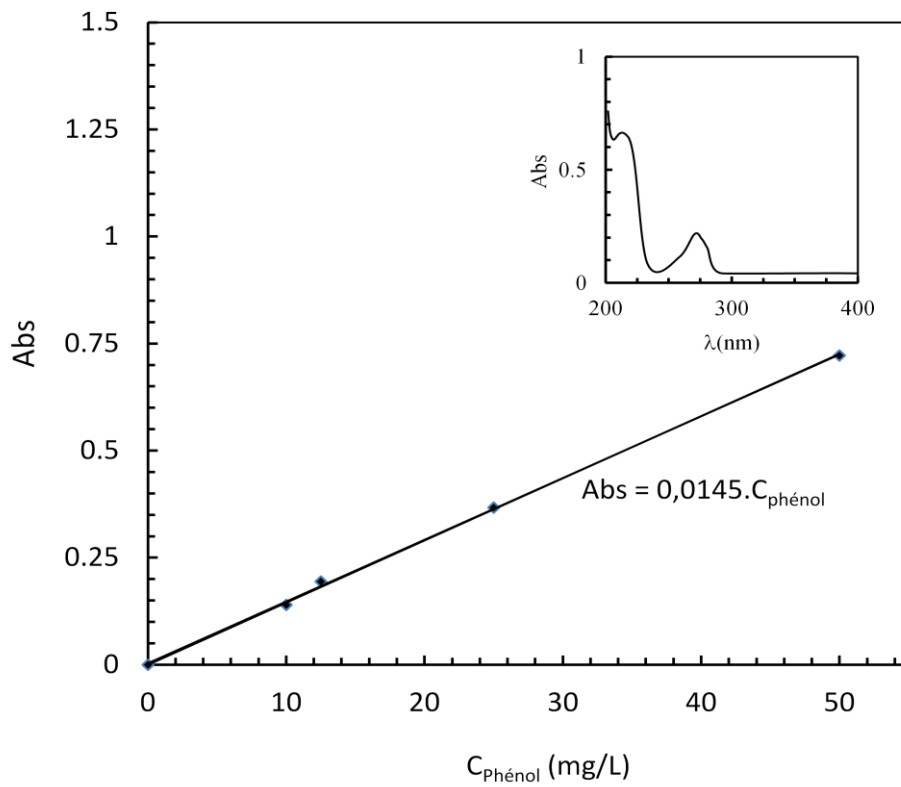


Figure II-10: Courbe d'étalonnage du phénol en solution aqueuse.

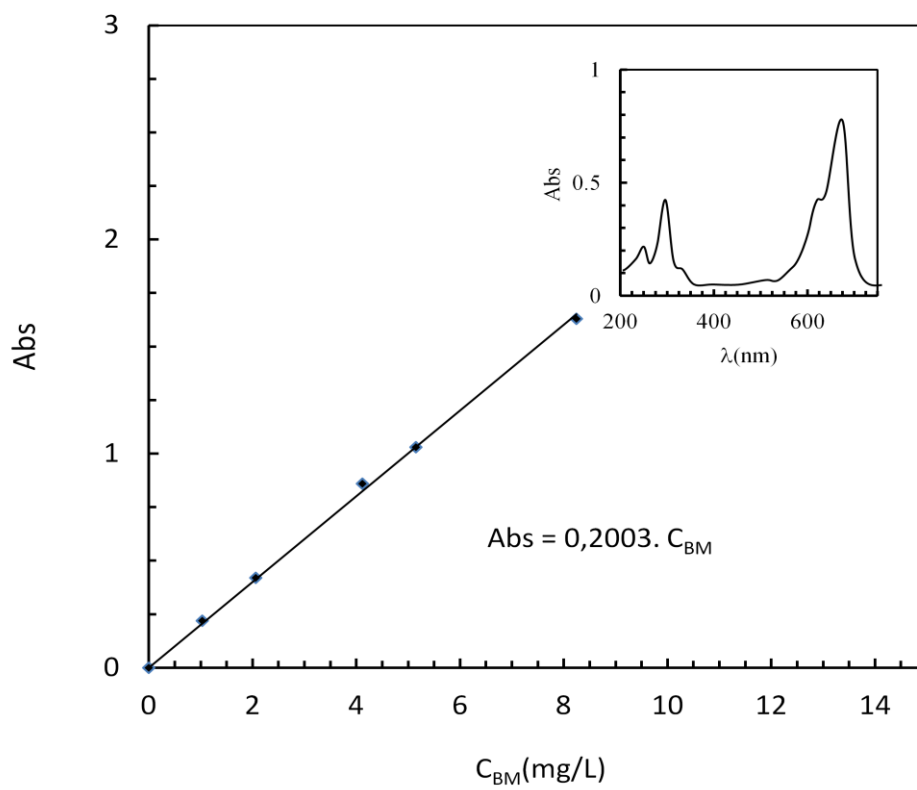


Figure II-11: Courbe d'étalonnage du BM en solution aqueuse.

II-3-2- Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC)

Les composés intermédiaires du phénol apparaissant lors des électrolyses sont identifiés et quantifiés par HPLC.

II-3-2-1- Principe de la technique

La séparation chromatographique des solutés contenus dans une solution met en jeu la compétition des interactions entre ces solutés, le solvant et la phase stationnaire. Cette compétition résultant de la polarité de ces divers acteurs est à la base de la séparation des composés. La quantification des solutés s'effectue par un détecteur UV /visible placé en sortie de colonne.

II-3-2-2- Méthode d'analyse

Une colonne de type mixte (exclusion d'ion et partage) PRP-X 300 (Hamilton) a été choisie pour identifier et doser le phénol et ses intermédiaires (composés aromatiques et acides carboxyliques) [6]. La phase mobile est composée de H_2SO_4 0,05 M et d'acétonitrile dont les proportions varient en fonction du temps comme présenté au Tableau II-5.

Intervalle de temps (min)	% acétonitrile en volume
De 0 à 5 min	De 5 à 25%
De 5 à 15 min	De 25 à 40%
De 15 à 17 min	40%
De 17 à 20 min	De 40 à 5%

Tableau II-5: Gradients de concentration de l'acétonitrile dans l'éluant pour l'analyse avec la colonne PRP-X 300.

Tous les composés sont détectés à 220 nm. Le débit d'éluant dans la colonne est fixé à 1,3 mL/min. Les temps de rétention obtenus pour chaque composé sont répertoriés dans le Tableau II-6.

La colonne Hamilton PRP-X 300 a une longueur de 250 mm et un diamètre de 4,1 mm, la taille des pores est de 7 μm . En amont de la colonne, une pré-colonne est utilisée pour la filtration. Les solvants et les solutions sont filtrés avant injection dans la colonne. Les filtres utilisés pour les éluants sont les suivants : HVLP 0,45 μm Millipore pour l'acide sulfurique et

Nylon 0,45 µm Whatman pour l'acétonitrile ; pour les échantillons, les filtres sont en PTFE 0,45 µm Whatman.

Composé	Temps de rétention (min)
Acide oxalique	1,6
Acide formique	2,3
Acide maléique	3,0
p-Benzoquinone	7,9
Phénol	14,2

Tableau II-6 : Temps de rétention des composés organiques aromatiques et des acides carboxyliques analysés avec la colonne PRP-X 300 avec un gradient d'éluant acétonitrile / acide sulfurique au débit de 1,3 mL/min.

II-3-2-3- Précision de la mesure

La méthode chromatographique permet d'accéder à une surface de pic, donc à une concentration avec un étalonnage préalable, mais au cours du temps une déviation du détecteur peut apparaître. Pour limiter le problème de variation du détecteur au cours du temps, une solution étalon, après vérification de sa stabilité dans le temps, est injectée en début de chaque journée afin de vérifier la bonne correspondance des aires.

II-3-3- Le carbone Organique Total (COT)

Le carbone organique total est un paramètre global permettant d'estimer l'efficacité de la minéralisation. En effet, cette mesure donne lieu à la connaissance de la quantité de carbone présente sous forme organique dans la solution (mg de carbone par litre de solution). Pour un composé du type $C_xH_yO_z$, le COT en solution se calcule suivant l'Equation II-5

$$COT = x M_c [C_xH_yO_z] \quad \text{Equation II-5}$$

La masse molaire M_c est en g/mol, la concentration $[C_xH_yO_z]$ en mol/L, et le COT est donné en g de carbone par litre.

Les analyses sont réalisées à l'aide des appareils Shimadzu TOC-VSCN et Shimadzu TOC 5050-A.

II-3-3-1- Principe de l'appareillage

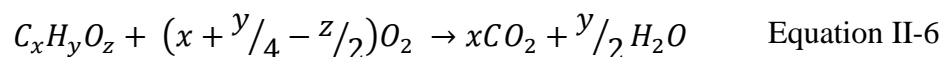
Le principe de la mesure est basé sur la conversion complète des atomes de carbone du composé organique en CO_2 , afin de doser ce gaz. L'appareil comporte deux chambres de traitement des échantillons. La vanne d'injection alimente l'une ou l'autre voie en fonction de la mesure spécifiée, le volume injecté dépend de la gamme de mesure. La mesure du carbone total (CT) est réalisée dans une chambre de combustion à la température de 680°C sous un flux d'oxygène pur. La combustion complète des matières organiques et inorganiques produit une quantité de dioxyde de carbone qui est dosée par spectroscopie IR à la sortie du four, le calibrage de l'appareil est vérifié régulièrement avec des solutions étalons. L'appareil affiche directement la masse de carbone par litre de solution. La mesure du carbone inorganique (CI) est réalisée lors d'une nouvelle injection, l'échantillon est acidifié ($\text{pH} < 2$) par une quantité précise d'acide chlorhydrique afin de transformer les carbonates en CO_2 , puis soumis à un bullage à l'air synthétique qualité 5.0. Ce traitement libère le carbone inorganique dissous dans la solution (CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3) sous forme de dioxyde de carbone gazeux qui est, lui aussi, dosé par spectroscopie IR. La valeur du COT est déduite de la différence de ces deux valeurs.

II-3-3-2- Précision de la mesure

L'utilisateur doit fixer la gamme de concentration pour les deux types de mesures (CT et CI) dans un large domaine allant de 1 à 4000 mg/L en CT et de 10 à 4000 mg/L en CI. Dans toutes les études, le nombre d'injections choisi pour le calcul des valeurs de CT et CI est fixé à 2, et le nombre maximal d'injection est de 3 pour le CT. Lorsque l'écart entre les deux premières mesures est supérieur à 2%, dans la gamme de concentration étudiée, une injection supplémentaire est réalisée afin d'obtenir un écart de moins de 2% entre les deux valeurs utilisées dans le calcul.

II-3-4- La Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène est un paramètre global caractérisant la solution, elle représente la quantité équivalente de dioxygène consommé, dans les conditions de l'essai, par les matières oxydables contenues dans l'échantillon. L'équation générale de transformation d'un composé organique en dioxyde de carbone et en eau s'écrit :

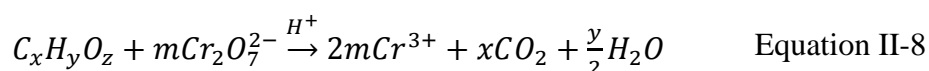


Le calcul de la DCO, c'est-à-dire la masse de dioxygène par litre de solution, est donc :

$$DCO = (x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2})M_{O_2}[C_xH_yO_z] \quad \text{Equation II-7}$$

Dans cette équation, la masse molaire est en g/mol, la concentration en mol/L, et donc la DCO est exprimée en masse de dioxygène par litre de solution.

La mise en œuvre de la méthode d'analyse implique le chauffage de l'échantillon pendant 2 h à 150°C en présence de solutions concentrées d'acide sulfurique et de dichromate de potassium en excès (Equation II-8).



II-3-4-1- Principe de la mesure

La DCO d'un échantillon est déterminée par l'intermédiaire d'une réaction chimique puis par la détection d'un des produits de réaction. Dans cette étude, des tubes de réactifs (Dr Lange) ont été utilisés. Ils contiennent une solution de dichromate de potassium dans de l'acide sulfurique (90%) en présence de sulfate d'argent (catalyseur). La réaction chimique est réalisée en maintenant le tube à 148°C pendant 2 h. La concentration des ions Cr^{3+} , dont la formation est accompagnée par un changement de coloration au cours du temps, est mesurée par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 440 nm pour la gamme 15-150 mg/L et 605 nm pour la gamme 150-1000 mg/L. Le spectrophotomètre de poche est de type « LASA Aqua ». La mesure spectrophotométrique doit être réalisée après refroidissement de l'échantillon jusqu'à la température ambiante.

II-3-4-2- Précision de la mesure

Chaque mesure de DCO présentée est la moyenne de trois valeurs prises par tube de réactif. Le fournisseur estime une erreur de moins de 5% par rapport à la méthode normalisée.

II-4- Les méthodes de caractérisation des adsorbants (sciure de bois)

Au cours de cette étude, la caractérisation de la fonctionnalité de surface de la sciure de bois avant et après traitement électrochimique, a été faite par spectroscopie IR. La mesure des surfaces spécifiques a été également déterminée en utilisant la méthode B.E.T.

II-4-1- Surface spécifique

La mesure de la surface spécifique des échantillons de sciure de bois a été réalisée avec un analyseur de surface et de porosité par adsorption gaz ASAP 2010 M commercialisé par la société Micromeritics. La mesure est basée sur l'application de la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmet et Teller). Elle repose sur l'adsorption physique d'un gaz sur un solide et sur les caractéristiques thermodynamiques de ce phénomène. Cette technique consiste à laisser entrer un gaz (l'adsorbat) dans une cellule contenant l'échantillon solide de masse connue (l'adsorbant). Préalablement, un dégazage de l'adsorbant est effectué sous vide à une température appropriée, puis la masse de l'échantillon dégazé est mesurée pour le calcul final de la surface spécifique. L'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de pressions connues d'adsorbat (Krypton dans ces mesures) dans la cellule et par la mesure de la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression dans le système. La température du système reste constante et égale à 77,4 K.

Le traitement de cette isotherme d'adsorption permet de déterminer la quantité de gaz adsorbé en monocouche, puis de calculer l'aire de cette monocouche et donc la surface spécifique du solide. L'adsorption physique d'un gaz sur un solide est donnée par l'équation II-9:

$$V = \frac{V_m C' \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \cdot \left(1 + (C' - 1) \cdot \frac{p}{p_0}\right)} \quad \text{Equation II-9}$$

avec :

p : Pression d'équilibre d'adsorption (Pa),

p_0 : Pression de vapeur de l'adsorbat à la température de l'adsorption (Pa),

V : Volume adsorbé de gaz (m^3),

V_m : Volume de gaz nécessaire pour former une monocouche complète sur la surface (m^3),

C' : Constante d'adsorption du gaz utilisé (-).

L'équation B.E.T. (Equation II-10) peut être mise sous une forme linéaire pour des valeurs de pression relative (p/p_0) comprises entre 0,05 et 0,3 :

$$\frac{p}{V \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C'} + \left(\frac{C' - 1}{V_m C'}\right) \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad \text{Equation II-10}$$

Cette équation est appelée transformée linéaire B.E.T. de l'isotherme d'adsorption. Les valeurs de V_m et de C' sont obtenues à partir de la pente de la droite $\frac{p}{V \cdot (p_0 - p)} = f\left(\frac{p}{p_0}\right)$ et de son

ordonnée à l'origine. Si l'aire d'encombrement d'une molécule de gaz, A_{gaz} , est connue, la surface spécifique du solide, $S_{\text{B.E.T.}}$, est obtenue grâce à la relation (Equation II-11) :

$$S_{\text{B.E.T.}} = \frac{N_A \cdot A_{\text{gaz}} \cdot V_m}{V_{\text{mol}} \cdot m_{\text{solide}}} \quad \text{Equation II-11}$$

Avec :

N_A : nombre d'Avogadro,

V_{mol} : Volume molaire du gaz (m^3/mol),

m_{solide} : Masse de l'échantillon solide (kg).

Comme déjà mentionné ci-dessus, la surface spécifique de la sciure de bois vierge déterminée est de $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette faible valeur indique que la sciure de bois possède une faible porosité.

II-4-2- Caractérisation de la fonctionnalité de surface par spectroscopie IR

La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales qui permet l'identification des groupements fonctionnels. L'analyse infrarouge a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier de type Perkin Elmer 1720X. Les spectres résultant de 10 accumulations, sont enregistrés en transmission avec une résolution de 4 cm^{-1} dans le domaine allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Le traitement des données est réalisé à l'aide d'un logiciel compatible P.C. L'analyse par spectroscopie infrarouge est basée sur les interactions rayonnement-matière. Les atomes et les ions vibrant autour de leur position d'équilibre impliquent une variation du moment dipolaire, créent un champ électromagnétique périodique qui absorbe les radiations électromagnétiques de même fréquence.

Le spectrophotomètre I.R dispose d'une source de rayonnements infrarouge, d'un réseau et d'un système permettant de diviser le faisceau en deux: l'un servant de référence, l'autre utilisé pour la substance étudiée, et enfin d'un photomètre transformant l'énergie reçue en énergie électrique. Le photomètre est couplé à un enregistreur.

L'analyse consiste à préparer deux pastilles : une pastille contenant environ 5 % de l'échantillon de sciure de bois et 95 % de KBr, utilisé comme dispersant solide car il n'absorbe pas de radiation entre 400 et 4000 cm^{-1} et une autre de référence formée de 100% KBr. Les spectres d'absorption IR ont été enregistrés à température ambiante, en mesurant l'intensité du rayonnement absorbé en fonction de la fréquence de la matière incidente.

II-5- Références

- [1] C. Ayral, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, Thèse de Toulouse (2009).
- [2] N.W. Brown, E.P.L. Roberts, A.A. Garforth, R.A.W. Dryfe, Electrochemical regeneration of a carbon-based adsorbent loaded with crystal violet dye, *Electrochimica Acta* (2004), 49, 3269–3281.
- [3] F.M. Mohammed, E.P.L. Roberts, A.K. Campen, N.W. Brown, Wastewater treatment by multi-stage batch adsorption and electrochemical regeneration, *Journal of Electrochemical Science and Engineering* (2012), 2, 223-236.
- [4] R. Berenguer, J. P. Marco-Lozar, C. Quijada, D. Cazorla-Amoros, E. Morallon, Comparison among Chemical, Thermal, and Electrochemical Regeneration of Phenol-Saturated Activated Carbon, *Energy Fuels* (2010), 24, 3366-3372.
- [5] E. Weiss, Etude cinétique de la dégradation électrochimique de composées organiques sur l'anode de Diamant Dopé au Bore : Application à la dépollution d'effluents aqueux, Thèse Université Paul Sabatier Toulouse (2006).
- [6] N. Belhadj Tahar, Mise au point de matériaux d'anodes pour la dépollution d'effluents organiques; dégradation du phénol en solution aqueuse sur une anode en dioxyde de plomb, Thèse Université Paul Sabatier Toulouse (1996).
- [7] C. Zapata-Massot, Synthèse des matériaux composites par co-broyage en voie sèche. Caractérisation des propriétés physico-chimiques et d'usages des matériaux, Thèse Institut National Polytechnique de Toulouse (2004).

Chapitre III

COMPARAISON DES PERFORMANCES
DE DIFFERENTS ADSORBANTS POUR
L'ETUDE DU COUPLAGE ADSORPTION-
DEGRADATION ELECTROCHIMIQUE

III- COMPARAISON DES PERFORMANCES DE DIFFERENTS ADSORBANTS POUR L'ETUDE DU COUPLAGE ADSORPTION DEGRADATION ELECTROCHIMIQUE

Partie 1 : Etude du couplage Adsorption-Dégradation électrochimique du phénol

III-1 Introduction

Le premier volet de ce chapitre porte sur le couplage de deux procédés : l'adsorption et l'oxydation électrochimique en vue d'éliminer le phénol. La première partie est consacrée à l'étude de l'adsorption du phénol sur le charbon actif et la sciure de bois par des mesures de cinétiques d'adsorption et l'établissement des isothermes d'équilibre d'adsorption. Les résultats des régénérations des adsorbants par couplage adsorption-désorption et dégradation électrochimique sont ensuite développés en insistant sur le rôle de la nature du matériau adsorbant sur l'efficacité du couplage.

III-2 Choix des adsorbants

Les capacités d'adsorption du phénol ont été déterminées, au cours d'une étude préliminaire, sur les trois matériaux adsorbants sélectionnés au chapitre précédent : le charbon actif, la sciure de bois et le Nyex. Ces résultats doivent permettre de comparer leurs capacités d'adsorption afin de sélectionner les plus favorables pour la suite de l'étude du couplage adsorption-oxydation électrochimique.

Des essais d'adsorption du phénol jusqu'à saturation ont donc été menés sur les trois adsorbants en lit fixe en utilisant des colonnes d'adsorption. L'opération d'adsorption est stoppée lorsque la concentration du phénol en solution en sortie de la colonne est identique à celle en entrée.

Les valeurs des capacités d'adsorption correspondant au trois adsorbants étudiés sont reportées dans le tableau III-1.

Adsorbant	Quantité de phénol adsorbé (mg/g) en colonne
Charbon actif	200
Sciure de bois	15
Nyex	0,2

Tableau III-1 : Capacités maximales d'adsorption du phénol sur les différents matériaux adsorbants étudiés à température ambiante (environ 30°C) obtenues sur colonne.

Remarque : Nous verrons par la suite que ces valeurs obtenues sont inférieures, en particulier dans le cas du charbon actif, avec les capacités maximales obtenues à l'équilibre en cellule batch lors de l'étude des isothermes d'adsorption (tableau III.3). Ceci s'explique par le fait qu'avec des matériaux poreux comme le charbon actif l'étape de diffusion intraparticulaire est beaucoup moins effective en lit fixe (le temps de séjour n'est pas assez élevé) que dans une cellule batch. En toute rigueur il faudrait réaliser l'isotherme d'adsorption pour pouvoir comparer les performances de ces matériaux en tant qu'adsorbants. Néanmoins, ces valeurs nous donnent une première comparaison des capacités de ces adsorbants.

Ainsi, d'après ces résultats, c'est de loin le charbon actif qui adsorbe le mieux le phénol (200 mg de phénol adsorbé par gramme de charbon actif), sa grande surface spécifique permet d'expliquer cette différence avec les matériaux peu poreux qui sont la sciure de bois et le Nyex. La sciure de bois peut adsorber 15 mg/g de phénol alors que le Nyex n'en adsorbe que 0,2 mg/g soit 75 fois moins que la sciure de bois et 1000 fois moins que le charbon actif.

La capacité d'adsorption maximale du phénol sur le Nyex a été jugée trop faible pour l'utilisation de cet adsorbant dans le procédé adsorption-oxydation électrochimique du phénol. Le Nyex a donc été abandonné par la suite dans cette étude sur le phénol.

III-3 Cinétiques d'adsorption du phénol

De la mise en contact d'une masse connue d'adsorbant avec le phénol dans une cellule batch (paragraphe II-2-1-1-1 du Chapitre II), résulte une interaction. A mesure que le temps s'écoule, la quantité adsorbée augmente. Les mesures de la cinétique d'adsorption du phénol ont été réalisées, sans ajustement du pH initial de la solution, pour des concentrations initiales de 2000 g/L dans le cas du charbon actif et 100 mg/L dans le cas de la sciure de bois, avec des masses d'adsorbants de 20 g/L. La figure III-1 présente les cinétiques d'adsorption du phénol sur le charbon actif et la sciure de bois.

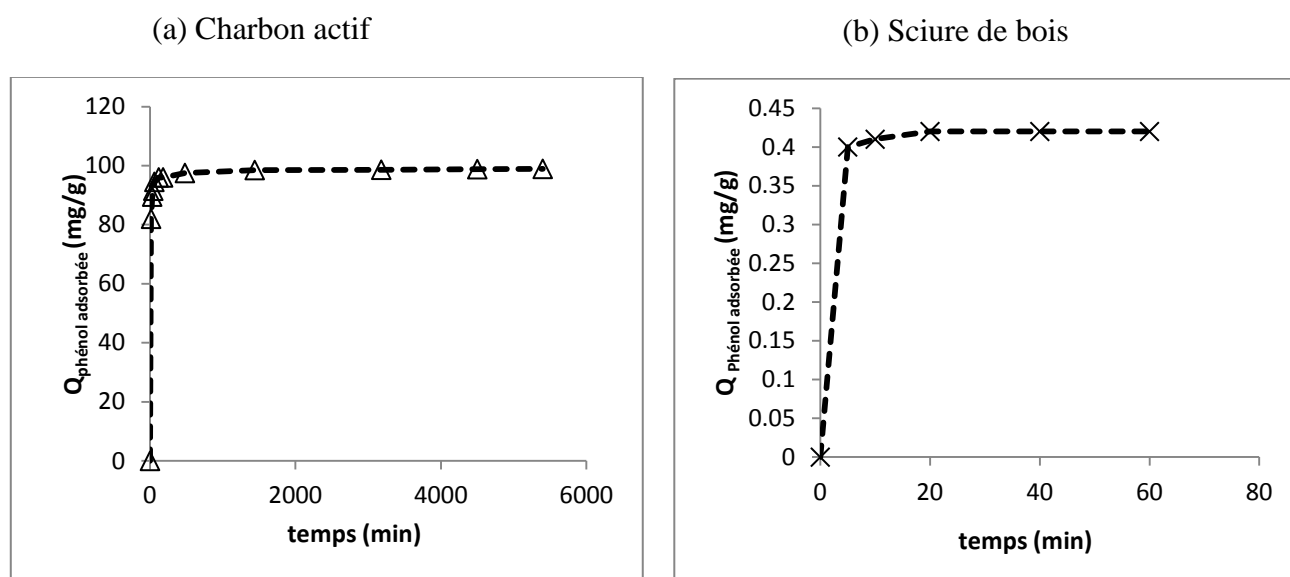


Figure III-1 : Cinétiques d'adsorption du phénol sur charbon actif (a) et sur sciure de bois (b) à 30°C. ($m_{\text{adsorbant}}/V_{\text{solution}}$)=20g/L ; $C_{0\text{phénol}}$ =2000 mg/L dans le cas du charbon actif et 100 mg/L dans le cas de la sciure de bois ; (a) 250 mL de solution ; (b) 100 mL de solution.

Dans les deux cas présentés, la vitesse d'adsorption est rapide en début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre. Au bout de 20 min, la quantité du polluant adsorbé n'évolue plus pour les grains de la sciure de bois, caractéristique de l'état d'équilibre entre la sciure de bois et le phénol, alors que l'équilibre n'est pas encore atteint pour les grains du charbon actif. La courbe (a) de la figure ci-dessus montre que 120 min suffisent pour adsorber la majorité du phénol de la solution, mais par la suite la dynamique d'adsorption est très lente. Le temps moyen nécessaire pour atteindre l'équilibre est estimé de 3 jours (la durée pour atteindre l'équilibre avec le charbon actif est 216 fois plus importante que celle obtenue avec la sciure de bois).

La comparaison de ces deux dynamiques montre que la vitesse d'adsorption est nettement plus lente pour les grains de charbon actif. Cette différence s'explique par les phénomènes de transfert mis en jeu au cours de l'adsorption [1-2] : dans le cas du charbon actif possédant une surface spécifique relativement élevée (980 m²/g) et une structure poreuse importante, le transport interne du phénol dans les pores du charbon actif réduit la vitesse de fixation du polluant sur les sites d'adsorption du charbon actif. En revanche, dans le cas de la sciure de bois qui possède une surface spécifique faible (0,4 m²/g) et par suite une structure poreuse très limitée, la solution du phénol peut circuler facilement et présente par conséquent la cinétique la plus rapide.

III-3-1- Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'ordre de la réaction est un paramètre très important dans la détermination des mécanismes réactionnels. Les cinétiques d'adsorption du phénol en fonction du temps peuvent être analysées selon les deux modèles suivants : la cinétique du premier ordre et la cinétique du second ordre. La conformité entre les données expérimentales et le modèle prédit se base sur les valeurs des coefficients de corrélation (R^2), d'où la valeur R^2 la plus proche de l'unité indiquera le modèle adéquat pour décrire correctement la cinétique d'adsorption du phénol.

III-3-1-1- Modèle de Lagergren de pseudo-premier ordre

Lagergren a montré que le taux d'adsorption du soluté sur l'adsorbant est basé sur la capacité d'adsorption et de suivi d'une équation du pseudo-premier ordre [3-4]. La forme non-linéaire de l'équation du pseudo premier ordre est donnée par l'Equation III-1 :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Equation III-1}$$

où q_e et q_t (mg/g) sont respectivement les quantités de phénol adsorbé à l'équilibre et à l'instant t , et k_1 est la constante de vitesse en min^{-1} . La loi de vitesse intégrée après l'application de la condition initiale $q=0$ à $t=0$ devient une équation linéaire donnée par l'Equation III-2 :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad \text{Equation III-2}$$

Les valeurs de k_1 et de q_e ont été déterminées par extrapolation du tracé de $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps. Les valeurs numériques de q_e , k_1 et des coefficients de corrélation (R^2) pour les deux adsorbants utilisés sont donnés au Tableau III-2. Les valeurs de R^2 ont été trouvées relativement faibles (0,680 et 0,883). Le calcul de q_e suivant l'hypothèse d'un pseudo 1^{er} ordre montre que, pour les deux adsorbants, les quantités de phénol adsorbé sont plutôt faibles par rapport aux quantités expérimentales. L'adsorption du phénol sur le charbon actif et la sciure de bois n'exprime donc pas un processus de diffusion contrôlé puisqu'il ne suit pas l'équation du pseudo-premier ordre, donnée par Lagergren.

III-3-1-2- Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre a été utilisé pour décrire la cinétique du processus d'adsorption, l'équation du modèle est de la forme [5] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Equation III-3}$$

avec k_2 (g/mg.min) est la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption. Après intégration entre $t=0$ et t , d'une part, et $q_t=0$ et q_t , d'autre part, on obtient la forme linéaire donnée par l'Equation III-4.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Equation III-4}$$

Les constantes peuvent être déterminées en traçant t/q_t en fonction de t . La Figure III-2 montre l'application du modèle de cinétique de pseudo-second ordre aux résultats obtenus pour l'adsorption du phénol sur charbon actif et la sciure de bois. Les valeurs des quantités adsorbées (q_e), les constantes de pseudo-second ordre (k_2) et les coefficients de corrélation (R^2), pour les deux adsorbants utilisés, sont donnés au Tableau III-2. Au vu de ces résultats, il apparaît clairement que les valeurs des quantités adsorbées à l'équilibre (q_e) sont très proches des valeurs retrouvées expérimentalement de l'ordre de 98,9 et 0,4 mg/g, respectivement pour le charbon actif et la sciure de bois. De même, les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) très proches de l'unité ont conformes à une cinétique du pseudo-second ordre. Le processus d'adsorption du phénol sur charbon actif et sciure de bois suit donc le modèle de pseudo-second ordre. Ces résultats sont en accord avec ceux d'autres études démontrant que la réaction d'adsorption du phénol sur le charbon actif et la sciure de bois est mieux décrite par l'équation de pseudo-second ordre [2,6].

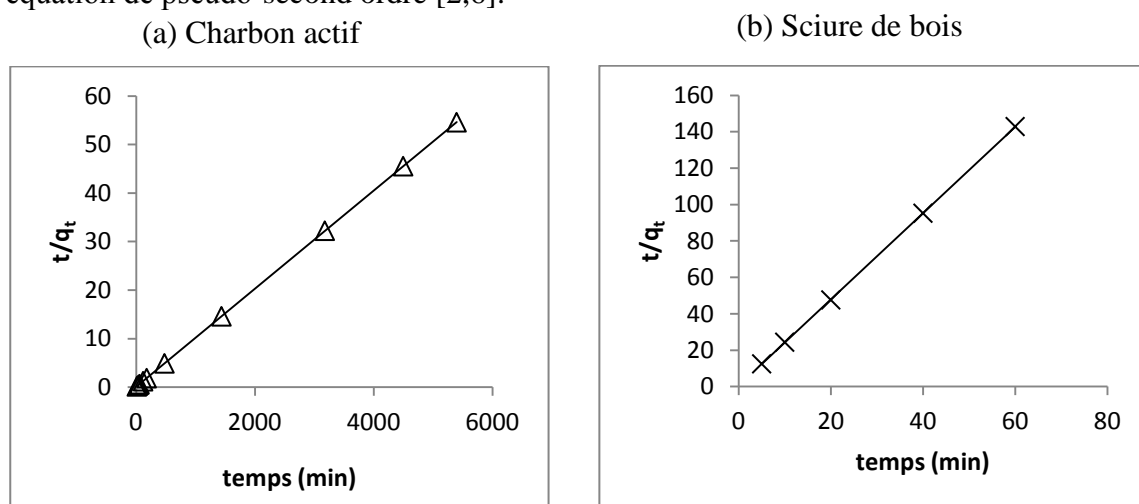


Figure III-2 : Application du modèle cinétique de pseudo-second ordre aux résultats des cinétiques d'adsorption du phénol sur charbon actif (a) et sur la sciure de bois (b) à 30°C.

Adsorbant	$C_{\text{ophénol}}$ (mg/L)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
		$k_1(\text{min}^{-1})$	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.min)	q_e (mg/g)	R^2
Charbon actif	2000	$1,15 \times 10^{-3}$	7,3	0,680	$2,17 \times 10^{-3}$	100	1
Sciure de bois	100	0,37	0,3	0,883	10,53	0,4	1

Tableau III-2 : Paramètres cinétiques des modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre.

III-4 Isothermes d'adsorption

Dans le but de confirmer et compléter l'étude de l'adsorption du phénol, des isothermes d'adsorption ont été déterminées pour le phénol en présence des deux matériaux adsorbants : le charbon actif et la sciure de bois à 30°C (Figure III-3).

Rappelons qu'à une température donnée et en solution aqueuse, l'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Elle exprime la quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant q_e (exprimée en mg/g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_e (exprimée en mg/L).

L'isotherme d'adsorption du phénol sur charbon actif présente une allure de type L (cf. Figure I-9 du Chapitre I) ; il existe donc une affinité forte entre le matériau adsorbant et le phénol. Bien que le volume microporeux du charbon actif utilisé soit de l'ordre de $0,37 \text{ cm}^3/\text{g}$, la taille des pores étant de l'ordre de celles des molécules de phénol, il n'y a donc pas la possibilité de former des couches supplémentaires. L'isotherme obtenue ne peut donc pas être uniquement interprétée par une adsorption physique. L'isotherme d'adsorption du phénol sur la sciure de bois est légèrement différente car aucun palier n'apparaît sur la gamme de concentration étudiée. Les capacités d'adsorption maximales du phénol sont de l'ordre de 320 mg/g pour le charbon actif et entre 12 et 15 mg/g pour la sciure de bois.

Les données d'adsorption ont été analysées avec les modèles bien connus de Langmuir et Freundlich qui permettent de déterminer les paramètres associés au processus d'adsorption [7-8].

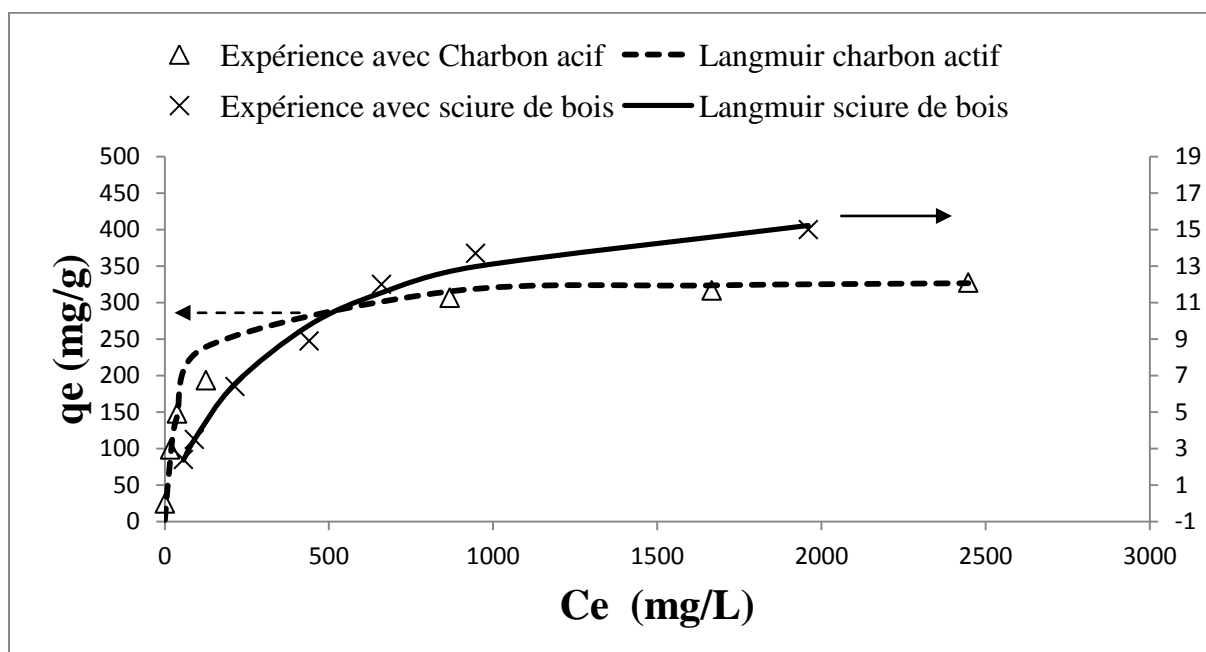


Figure III-3 : Données expérimentales et modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption du phénol sur le charbon actif et sur la sciure de bois à 30°C. Conditions : (1) dans le cas du charbon actif : $m_{\text{charbon actif}}=5\text{g}$, $V=250\text{ mL}$, $[\text{phénol}]_0=500\text{-}9000\text{ mg/L}$, (2) dans le cas de la sciure de bois : $m_{\text{sciure de bois}}=1\text{g}$, $V=100\text{ mL}$, $[\text{phénol}]_0=80\text{-}2115\text{ mg/L}$.

III-4-1- Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich, donne une indication sur l'hétérogénéité à la surface de l'adsorbant, il est défini par la relation suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equation III-5}$$

K_F et n sont des constantes de Freundlich reliées à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption. La forme linéaire de l'équation de Freundlich peut être écrite sous forme logarithmique selon la relation suivante :

$$\text{Log} q_e = \text{Log} K_F + \frac{1}{n} \text{Log} C_e \quad \text{Equation III-6}$$

Les paramètres de Freundlich ont été déterminés graphiquement en exprimant $\text{Log}(q_e)$ en fonction de $\text{Log}(C_e)$ (Figure III-4). La pente de la droite représente la constante $(1/n)$ et l'ordonnée à l'origine est $\text{Log}(K_F)$.

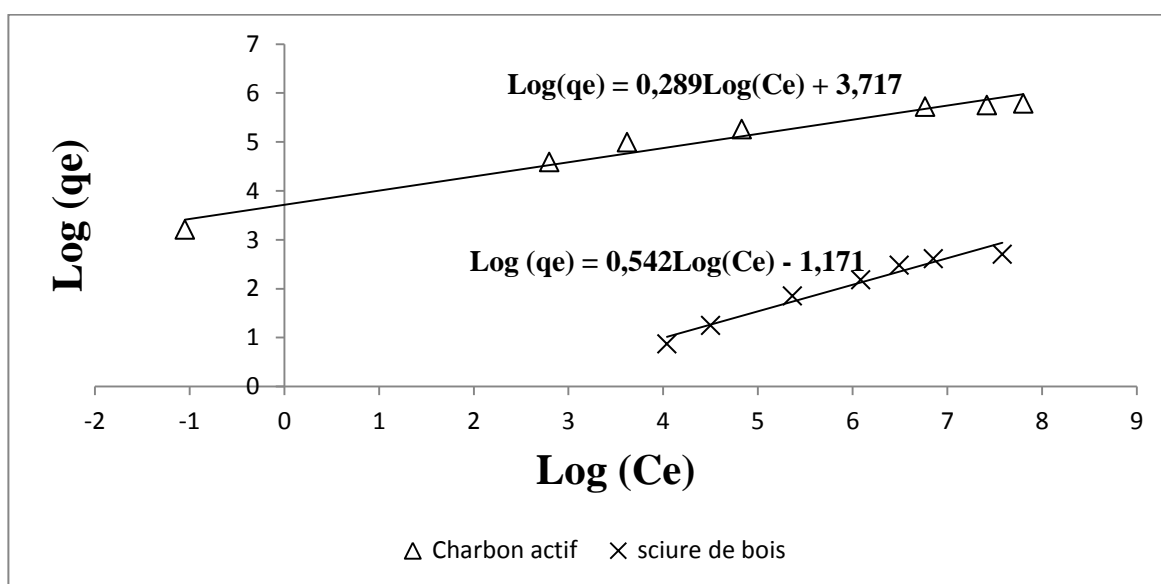


Figure III-4 : Linéarisation des équations de Freundlich pour l'adsorption du phénol sur charbon actif et sur sciure de bois à 30°C.

III-4-2- Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose la formation d'une monocouche de l'adsorbat sur une surface homogène d'adsorbant. Ce modèle est représenté par la relation suivante :

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad \text{Equation III-7}$$

où q_m est la quantité d'adsorption maximale (mg/g),

K_L est la constante d'équilibre d'adsorption dite constante de Langmuir.

L'équation de Langmuir peut être écrite aussi sous cette forme :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot C_e + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \quad \text{Equation III-8}$$

Le tracé de (C_e/q_e) en fonction de C_e (Figure III-5) permet de déterminer les paramètres de Langmuir q_m et K_L .

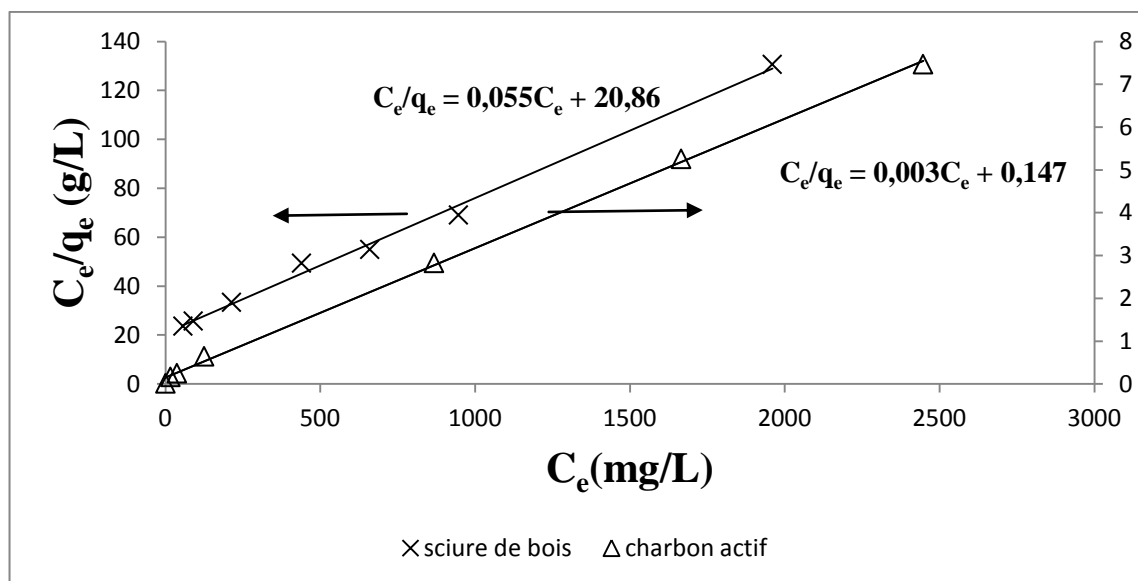


Figure III-5 : Linéarisation des équations de Langmuir pour l'adsorption du phénol sur charbon actif et sur sciure de bois à 30°C.

Les valeurs des constantes d'adsorption et des coefficients de corrélation (R^2) des isothermes de Langmuir et Freundlich, évalués à partir des tracés, sont présentés dans le Tableau III-3 qui montre que le modèle de Langmuir est le plus conforme aux données d'équilibre, et ce quel que soit le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les valeurs des coefficients de corrélation sont situées entre 0,994 et 0,999, respectivement pour la sciure de bois et le charbon actif.

La capacité d'adsorption maximale (q_m) calculée sur charbon actif, qui possède la surface spécifique la plus élevée (980 m²/g), est 18 fois plus grande que celle obtenue sur sciure de bois possédant une surface spécifique relativement faible (0,4 m²/g). Cependant, si la capacité d'adsorption, q_m , est normalisée avec la surface spécifique, il apparaît que la sciure de bois est capable d'adsorber une masse plus élevée de phénol par unité de surface (45,5 mg/m² contre 0,3 mg/m² pour le charbon actif).

Adsorbant	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
	$K_F(\text{mg/g}).(\text{L /mg})^{1/n}$	n	R^2	q_m (mg/g)	$K_L(\text{L/mg})$	R^2
Charbon actif	41,4	3,4	0,967	333,3	0,02	0,999
Sciure de bois	0,3	1,8	0,961	18,2	0,003	0,994

Tableau III-3 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour la modélisation des isothermes d'adsorption du phénol sur charbon actif et sciure de bois à 30°C.

III-5 Etude de la désorption du phénol

La désorption du phénol préalablement adsorbé sur charbon actif ou sciure de bois est réalisée par l'action d'une solution aqueuse de Na_2SO_4 de pH donné, sous agitation magnétique.

Rappelons que dans le cas du couple phénol/charbon actif, une solution aqueuse de Na_2SO_4 à pH 13 est utilisée, par analogie avec des conditions utilisées dans des travaux antérieurs qui suggèrent que la désorption du phénol est favorisée en milieu basique [9]. Alors que dans le cas du couple phénol/sciure de bois, ces conditions ne peuvent pas être appliquées étant donné que dans ce domaine de pH (fortement basique), la dissolution de la sciure de bois est favorisée (fragmentation alcaline de la lignine) conformément aux données de la littérature [10-11]. Par conséquent, une solution aqueuse de Na_2SO_4 de pH neutre a été utilisée.

III-5-1- Cinétiques de désorption

La Figure III-6 représente les cinétiques de désorption du phénol pour des concentrations initiales de 3976 mg/L (calculé par : $2 \times 198,8 \text{ mg/g} \times 1 / (0,1 \text{ mL})$) de phénol retenu sur le charbon actif et de 75 mg/L de phénol retenu sur la sciure de bois.

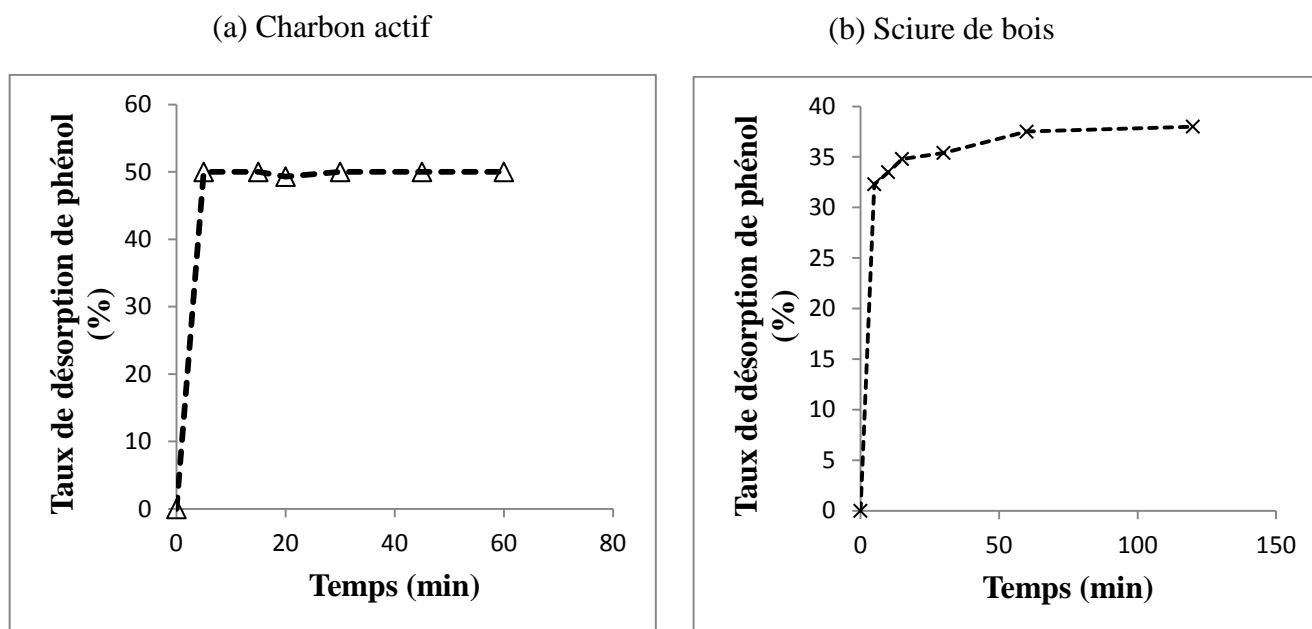


Figure III-6 : Cinétiques de désorption du phénol préalablement retenu sur charbon actif (a) et sur sciure de bois (b) à 30°C. Conditions : (1) dans le cas du charbon actif : $m_{\text{charbon actif}} = 2 \text{ g}$ saturé en phénol de capacité $Q = 198,8 \text{ mg/g}$, $V_{\text{Solution (pH=13)}} = 100 \text{ mL}$; (2) dans le cas de la sciure de bois : $m_{\text{sciure de bois}} = 1 \text{ g}$ saturée en phénol de capacité $Q = 15 \text{ mg/g}$, $V_{\text{Solution (pH : neutre)}} = 200 \text{ mL}$.

Les cinétiques de désorption du phénol sont très rapides pour les deux cas présentés (les durées pour atteindre l'équilibre de désorption sont très proches pour les deux molécules).

Dans le cas du couple phénol/sciure de bois, la courbe (b) montre que le pourcentage de désorption augmente rapidement pour atteindre une valeur maximale équivalente à 38% après un temps de contact de 15 minutes. Cette valeur est relativement élevée alors que le pH est restée neutre (le phénol est toujours sous sa forme non dissociée, PhOH). Ce résultat permet de suggérer qu'une bonne partie du phénol retenu sur sciure de bois est plutôt faiblement adsorbée et par suite sa désorption est aisée.

Dans le cas du couple phénol/charbon actif, la courbe (a) illustrant le pourcentage du phénol désorbé en fonction du temps présente un palier d'équilibre après cinq minutes, la quantité du phénol désorbé représente alors 50% de la quantité totale du phénol présent initialement sur le charbon actif.

A pH 13 de la solution, le phénol est sous sa forme anionique ($\text{pH} > \text{pK}_a(9,95)+1$) et la surface du charbon actif est chargée négativement ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}=8,9$), on s'attend alors à pouvoir désorber le phénol par des répulsions électrostatiques. Mais comme il vient d'être mentionné, la désorption du phénol n'est pas complète, le taux de désorption ne dépasse pas 50%. Ce résultat pourrait être expliqué en admettant que le phénol retenu par le charbon actif se présente sous deux formes : fortement adsorbée et faiblement adsorbée. Le pourcentage de cette dernière pourrait correspondre par conséquent au pourcentage du phénol désorbé. L'adsorption du phénol fortement adsorbé semble présenter un caractère irréversible.

Modélisation de la cinétique de désorption du phénol de la sciure de bois

Il existe dans la bibliographie, différents types de modèles cinétiques pour décrire la cinétique de désorption, parmi lesquels, des modèles basés :

- sur les échanges ioniques [12,13] : ces modèles incluent la diffusion homogène basée sur la loi de Fick appliquée au modèle SCM (Shrinking Core model) décrivant une réaction entre un fluide et une particule non poreuse.
- sur des cinétiques simples du premier ordre [14] ou du second ordre [15] : ces modèles issus de l'expérience sans base théorique sont purement empiriques.

La désorption du phénol de la sciure de bois a montré que le système pouvait être modélisé à l'aide de trois paramètres φ_s , k_s et k_r : la vitesse de désorption est composée d'une fraction φ_s correspondant à une cinétique lente et une autre $(1-\varphi_s)$ de cinétique rapide, chacune étant du premier ordre :

$$\frac{q(t)}{q^0} = \varphi_s \exp(-k_s t) + (1-\varphi_s) \exp(-k_r t) \quad \text{Equation III-9}$$

Où $q(t)$ est la quantité de matière adsorbée par gramme d'adsorbant à l'instant t (mg/g), q^0 est la quantité initiale de matière adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g), k_s et k_r étant les constantes apparentes de premier ordre correspondant respectivement aux fractions désorbées lentement et rapidement.

Bien qu'empirique, ce modèle a été éprouvé lors de différentes études de désorption de composés organiques contenus dans des boues et sédiments [16, 17] ou dans du carbone mésoporeux [18].

La superposition de l'expérience avec le modèle ajusté des paramètres (donnés dans le Tableau III-4) est représentée à la Figure III-7.

La bonne adéquation des points expérimentaux obtenus lors de la désorption du phénol avec l'Equation III-9 montre donc qu'une partie se désorbe rapidement entre (30 et 50%) puis le reste se désorbe plus lentement avec une vitesse 2 à 4000 fois plus lente. Ces deux vitesses s'expliquent par le fait de l'existence de deux types de pores : des pores de taille relativement importante qui faciliteraient la désorption rapide et des pores plus fins sièges d'une désorption plus lente.

q^0 (mg/g)	φ_s	k_s (min ⁻¹)	k_r (min ⁻¹)
15	0.52	0,0001	0,54

Tableau III-4 : Paramètres obtenus à partir des valeurs de concentration de phénol désorbé au cours du temps.

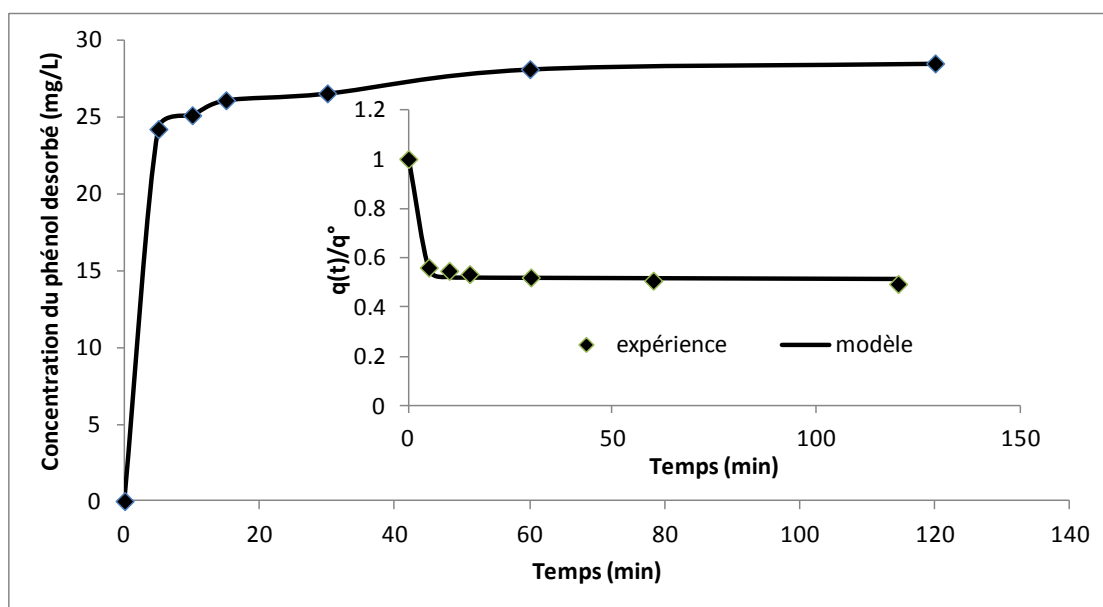


Figure III-7 : Variation de la concentration du phénol désorbé de la sciure de bois en fonction du temps. En encart : variation temporelle du ratio $q(t)/q^0$ pour les points expérimentaux (symboles) et le modèle (ligne continue) d'après Johnson et Weber [17].

Conditions : $m_{\text{sciure de bois}}=1$ g saturée en phénol de capacité $Q=15$ mg/g,
 $V=200$ mL de Na_2SO_4 (0,1M).

III-5-2- Influence de la masse du charbon actif sur la désorption du phénol

Afin de vérifier l'hypothèse de l'existence de deux formes de phénol retenu sur le charbon, proposée dans le paragraphe précédent, le taux de désorption de phénol est suivi en fonction de la masse du charbon actif préalablement saturée en phénol (Figure III-8).

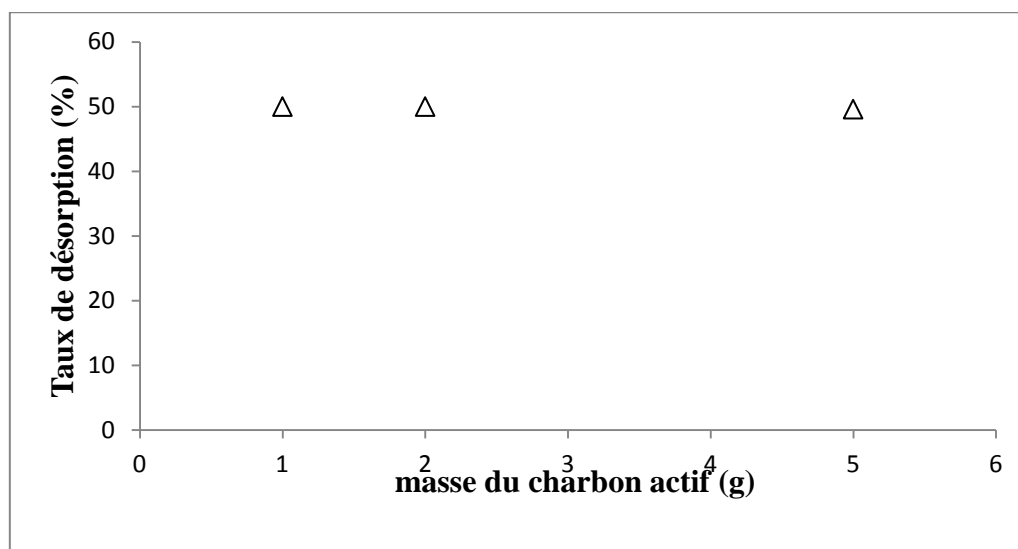


Figure III-8 : Influence de la masse du charbon actif sur la désorption du phénol à 30°C.

L'examen de la Figure III-8 montre que le pourcentage du phénol désorbé demeure constant en variant la masse du charbon actif saturé en phénol. Ce résultat est conforme à l'hypothèse précédemment proposée.

III-5-3- Influence de la température sur la désorption du phénol

La désorption du phénol reste incomplète même en variant la température (Figure III-9). Le taux de désorption ne peut pas dépasser 50%. Par ailleurs, il semble que ni la quantité adsorbée ni la température n'a d'incidence sur les mécanismes de désorption du phénol. Ceci tend à montrer que l'adsorption du phénol sur le charbon actif étudié présente un caractère irréversible.

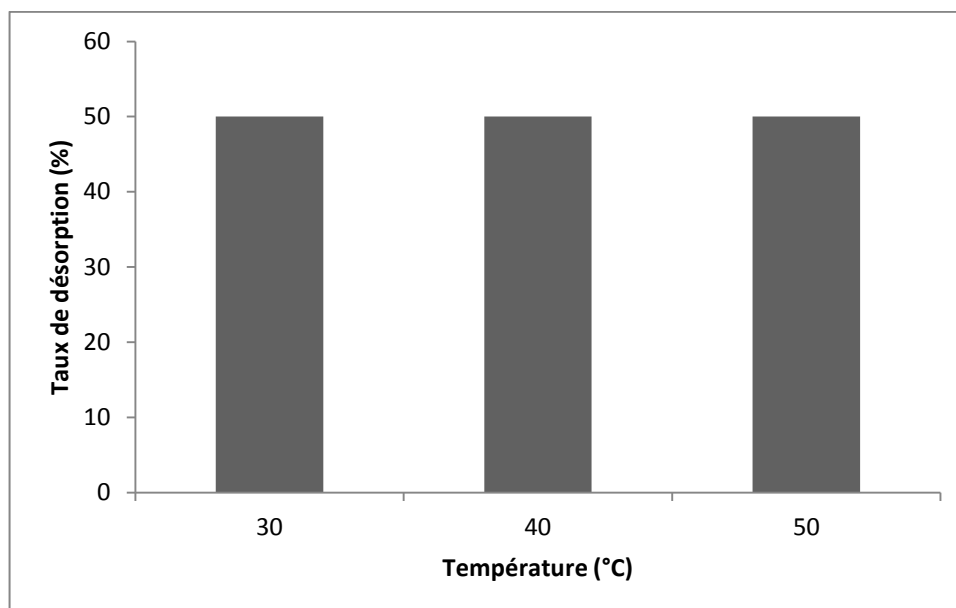


Figure III-9 : Influence de la température sur la désorption du phénol.

III-5-4- Cycle adsorption/désorption multiple

III-5-4-1- Désorption multiple

Afin de mieux évaluer l'effet irréversible observé sur le charbon actif utilisé, une désorption en quatre étapes a été effectuée sur un échantillon de charbon actif (2g) saturé en phénol. Dans chaque étape de désorption, le volume de la solution utilisée est le quart de celui de la désorption simple (25mL). Les résultats de cette expérience sont donnés à la Figure III-10. Cette dernière montre que la désorption du phénol n'est pas complète même en multipliant les étapes de désorption. Le pourcentage du phénol désorbé ne dépasse pas 60% de la quantité du phénol présente initialement sur le charbon actif. Ce résultat justifie davantage qu'une partie de l'adsorption du phénol soit plutôt chimique et irréversible.

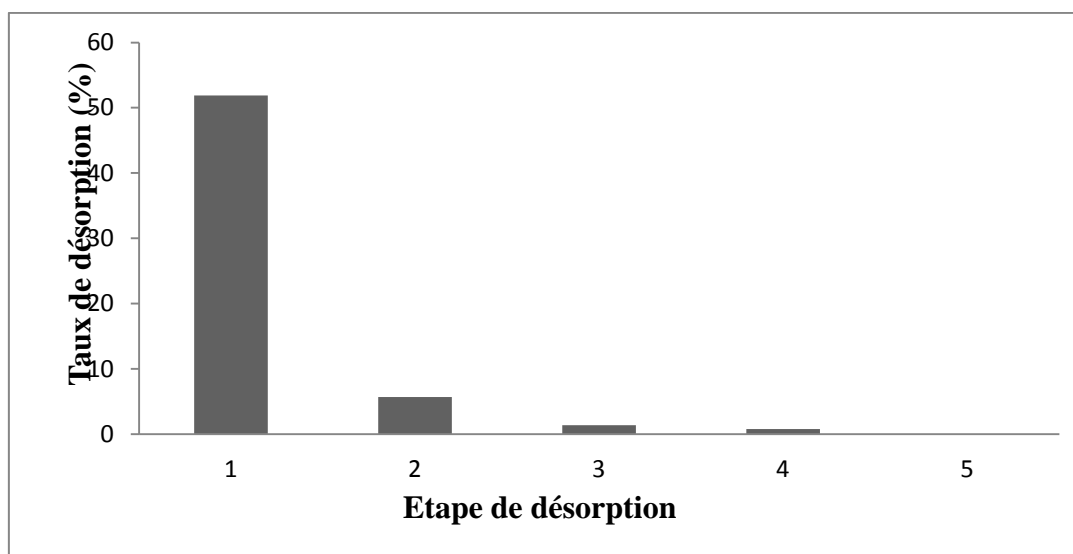


Figure III-10 : Variation du pourcentage de phénol désorbé en fonction des étapes de désorption. Conditions pour chaque étape de désorption :

$m_{\text{charbon actif saturé}}=2 \text{ g}$, $V_{\text{solution}}=25 \text{ mL}$, durée d'agitation=1 h.

III-5-4-2- Ré-adsorption du phénol sur charbon actif après désorption multiple

Une expérience de ré-adsorption de phénol sur une masse connue de charbon actif, issue après désorption multiple, avec la colonne, a été réalisée. L'efficacité de régénération, calculée selon l'équation II-2, est de l'ordre de 73%. Cette valeur est supérieure à celle attendue (60%). Cette différence pourrait provenir principalement des modifications des propriétés du charbon actif après contact avec NaOH lors des étapes de désorption [19-20] et/ou du changement de la granulométrie du charbon actif par agitation.

III-6 Régénération des adsorbants par voie électrochimique

La procédure expérimentale des expériences de dégradation électrochimique du phénol en présence des adsorbants est bien détaillée dans le chapitre II (paragraphe II-2-3-1-2). Elle présente deux étapes principales : la désorption du phénol jusqu'à l'équilibre, puis l'oxydation électrochimique du polluant sur l'anode DDB. La densité de courant appliquée est égale à $0,215 \text{ A/cm}^2$.

III-6-1- Etude de l'oxydation du phénol

Sur la Figure III-11 est représentée l'évolution des concentrations en phénol en fonction du temps d'électrolyse en présence et en absence des adsorbants (Figure III-11-a pour le charbon

actif et Figure III-11-b pour la sciure de bois). L'insert (3) représente l'évolution de la concentration du p-Benzoquinone au cours de l'électrolyse en présence du charbon actif.

Ces graphes montrent qu'en présence du charbon actif 99,99% du phénol a totalement disparu au bout de 240 min (courbe 1) et en présence de la sciure de bois, la disparition totale du phénol est atteinte au bout de 90 min (courbe 4). Notons que dans les conditions d'électrolyse, la quantité totale du phénol en présence du charbon actif est 26 fois plus grande que celle en présence de la sciure de bois.

Il est communément admis que l'oxydation du phénol conduit essentiellement à la formation de l'hydroquinone, la benzoquinone ainsi que les acides aliphatiques comme produits finaux [21]. Dans cette étude, quelques intermédiaires ont été identifiés qualitativement et/ou quantitativement par HPLC dans les conditions données au paragraphe II-3-2. La benzoquinone est plus toxique que le phénol lui-même [22], en conséquence l'effluent est considéré comme dépollué seulement lorsque la benzoquinone a disparu. La disparition totale des composés aromatique et plus précisément la p-benzoquinone, en présence du charbon actif est atteinte (insert b), les mêmes intermédiaires ont été identifiés au cours de l'électrolyse du phénol en présence de la sciure de bois, cependant la concentration des intermédiaires recherchés était très faible ou nulle.

Différents exemples de chromatogrammes, montrant les pics correspondants au phénol ainsi qu'aux intermédiaires identifiés, sont donnés dans l'annexe1.

Pour révéler le rôle de la polarisation sur la désorption du phénol, une comparaison de l'évolution de la concentration du phénol, en présence et en absence des adsorbants a été étudiée (courbes (1) et (2) dans le cas du charbon actif et (4) et (5) dans le cas de la sciure de bois). La comparaison entre ces courbes montre que la vitesse de disparition du phénol seul est supérieure à celle en présence de l'adsorbant (charbon actif ou sciure de bois), essentiellement au début de l'électrolyse. Ceci amène à dire qu'une partie du phénol initialement adsorbé a été désorbée pendant l'électrolyse. L'oxydation du phénol pourrait se faire après désorption préalable des molécules.

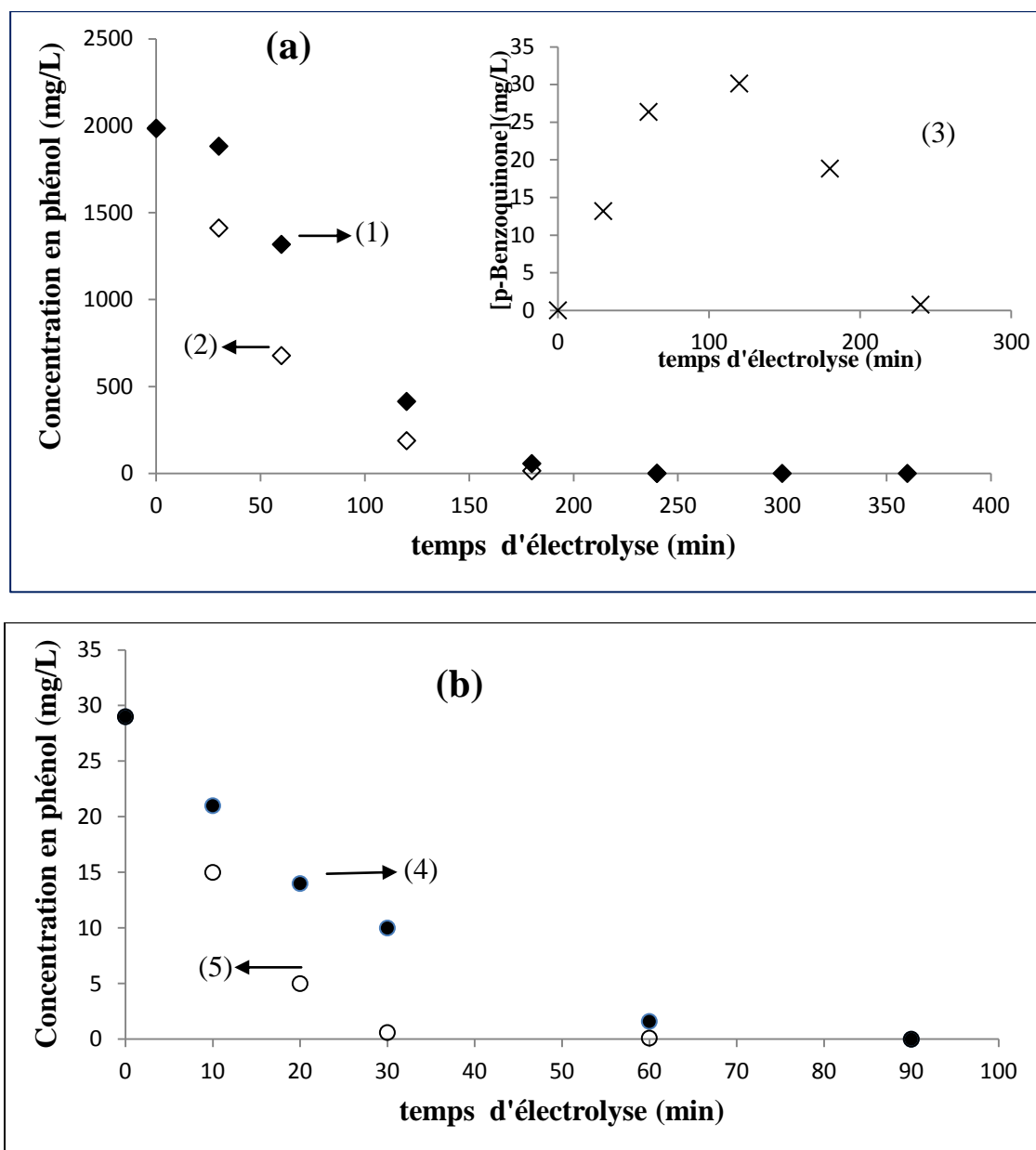


Figure III-11 : (a) Comparaison de l'évolution de la concentration du phénol en fonction du temps d'électrolyse en présence (1) et en absence du charbon actif (2). L'insert (3) représente l'évolution de la concentration du p-benzoquinone au cours de l'électrolyse. Conditions : Anode : DDB, $i=0,215 \text{ A/cm}^2$, $V=100 \text{ mL}$, $T=30^\circ\text{C}$, avec 2g de charbon actif après l'équilibre de désorption, sans charbon actif : $[\text{phénol}]_0=1985 \text{ mg/L}$.

(b) Comparaison de l'évolution de la concentration du phénol en fonction du temps d'électrolyse en présence (4) et en absence de la sciure de bois (5). Conditions : Anode : DDB, $i=0,215 \text{ A/cm}^2$, $V=200 \text{ mL}$, $T=30^\circ\text{C}$, avec 1g de sciure de bois après l'équilibre de désorption, sans sciure de bois : $[\text{phénol}]_0=29 \text{ mg/L}$.

III-6-2- Modélisation de la dégradation du phénol en présence de la sciure

Cette partie a pour objectif la modélisation de la dégradation du phénol sur l'électrode de DDB en présence de la sciure en se basant sur les résultats de la comparaison des courbes de la Figure III-11-b. Pour cela, il est important de rappeler les conditions d'obtention de ces deux courbes : (1) La sciure de bois saturée en phénol est immergée dans 200 mL d'une solution d'électrolyte Na_2SO_4 0,1 M suffisamment longtemps pour atteindre l'équilibre de désorption. La concentration de phénol contenue alors en solution est égale à C^0 . Ensuite une électrolyse de la solution est réalisée en présence de la suspension de sciure. La concentration du phénol suivie au cours de l'électrolyse, déjà présentée à la Figure III-11-b, est aussi représentée à la Figure III-12(courbe a). (2) Une seconde électrolyse est réalisée dans le même dispositif expérimental avec une solution contenant du phénol à la concentration initiale C^0 en absence d'adsorbant. La concentration du phénol au cours du temps, déjà présentée à la Figure III-11-b, est aussi représentée à la Figure III-12 (courbe b).

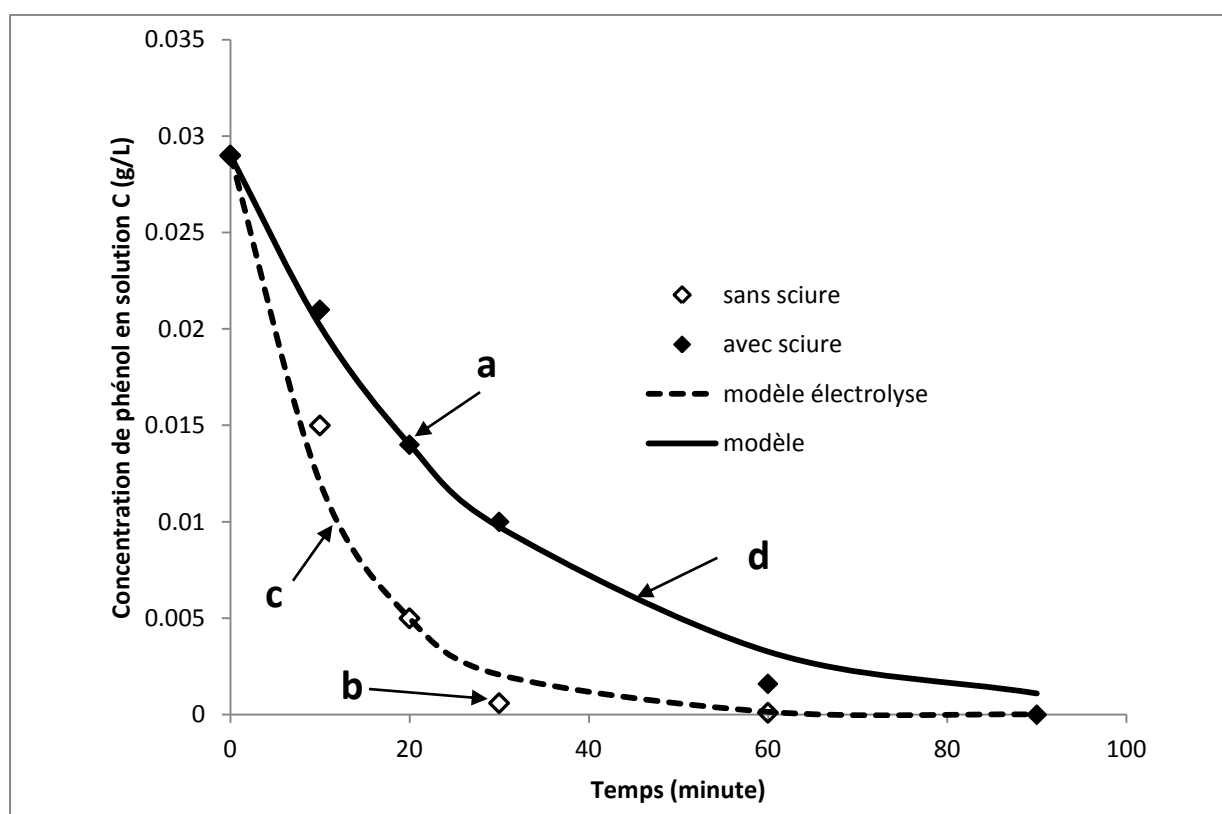


Figure III-12 : Evolution de la concentration du phénol en fonction du temps d'électrolyse en présence (a) et en absence de la sciure de bois (b). Pour les points expérimentaux (symboles) et les modèles (lignes). Conditions : Anode : DDB, $i=0,215 \text{ A/cm}^2$, $V=200 \text{ mL}$, $T=30^\circ\text{C}$, avec 1g de sciure de bois après l'équilibre de désorption, sans sciure de bois : $C^0=29 \text{ mg/L}$.

La variation de la concentration de phénol au cours de l'électrolyse en présence de la sciure de bois est une fonction de la vitesse de désorption du phénol de la sciure et de la vitesse de disparition du phénol en solution due à son oxydation à l'anode (Equation III-10) :

$$\frac{dC}{dt} = R_{des} - R_{el} \quad \text{Equation III-10}$$

La vitesse de disparition du phénol en solution s'exprime en mol/m³.s suivant l'Equation III-11 :

$$R_{el} = \frac{iS}{nFV} \quad \text{Equation III-11}$$

dans laquelle i est la densité de courant électrique utilisée pour l'oxydation du phénol, S , la surface de l'anode (m²), F , la constant de Faraday (C/mol), n , le nombre d'électrons échangés et V , le volume de la solution (m³).

L'électrolyse galvanostatique s'effectue pour un courant supérieur au courant limite, la part du courant utilisée pour l'oxydation du phénol correspond donc au courant limite (le procédé est alors contrôlé par la diffusion du phénol à l'électrode): $i = i_{lim} = n.F.k.C$; où k est le coefficient de transfert de matière. Dans ce cas la vitesse d'oxydation est donnée par l'Equation III-12:

$$R_{el} = \frac{k*S*C}{V} \quad \text{Equation III-12}$$

Ainsi la variation de la concentration du phénol en solution pendant l'électrolyse (courbe b) ne dépend que de la géométrie de la cellule (S , V) et des conditions hydrodynamiques (k) :

$$\frac{dC}{dt} = - \frac{k*S*C}{V} \quad \text{Equation III-13}$$

Les valeurs expérimentales de la Figure III-12(courbe b) peuvent alors être lissées à l'aide de l'Equation III-14, représentée par la courbe c de la Figure III-12 :

$$C = C^0 \exp\left(-\frac{k*S}{V} t\right) \quad \text{Equation III-14}$$

avec $C^0 = 0,37 \text{ M}$, $S = 7 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, $V = 2 \times 10^{-4} \text{ m}^3$, k étant alors égal à $4,2 \times 10^{-4} \text{ m/s}$.

L'électrolyse n'étant déclenchée que lorsque l'équilibre de désorption est atteint, il est donc difficile d'appliquer un modèle de désorption traditionnel. Afin de proposer un modèle

empirique, la vitesse de désorption du phénol sera modélisée simplement par une relation exponentielle dont la constante de vitesse k_{des} (s^{-1}) sera déterminée par comparaison avec les points expérimentaux, soit :

$$R_{des} = k_{des} C \quad \text{Equation III-15}$$

La variation instantanée de la concentration en phénol au cours d'une électrolyse d'une suspension de sciure de bois représentée par la courbe a de la Figure III-12 peut être modélisée par l'Equation III-16 :

$$\frac{dC}{dt} = k_{des} C - \frac{k \cdot S \cdot C}{V} \quad \text{Equation III-16}$$

Et donc la variation de la concentration suit une exponentielle donnée par l'Equation III-17 et illustrée par la courbe d de la Figure III-12:

$$C = C^{\circ} \exp \left\{ \left(k_{des} - \frac{k \cdot S}{V} \right) t \right\} \quad \text{Equation III-17}$$

On observe une bonne adéquation entre le modèle donné par l'Equation III-17 et les valeurs expérimentales pour une valeur de constante cinétique égale à $k_{des} = 0,0516 \text{ min}^{-1}$ soit $0,00086 \text{ s}^{-1}$.

III-6-3- Cycles adsorption/régénération

La Figure III-13 présente l'évolution de l'efficacité de régénération du charbon actif et de la sciure de bois en fonction du nombre de cycles d'adsorption et régénération.

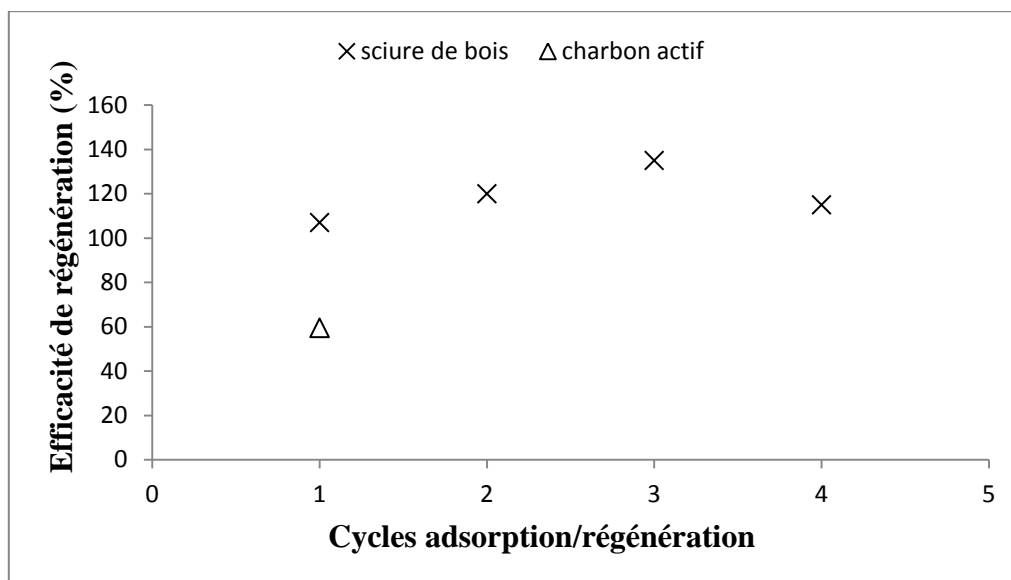


Figure III-13 : Evolution de l'efficacité de régénération du charbon actif et de la sciure de bois en fonction des cycles d'adsorption et de régénération. Conditions : $i=0,215 \text{ A/cm}^2$, durée d'électrolyse=5 h, dans le cas du charbon actif : $m=2 \text{ g}$ et $V=100 \text{ mL}$, dans le cas de la sciure de bois : $m=1 \text{ g}$ et $V=200 \text{ mL}$.

Les résultats montrent que l'efficacité de régénération du charbon actif après le premier cycle est seulement 59,5%, seule une faible partie du charbon actif a donc été régénérée par électrochimie, dû à l'élimination du phénol faiblement adsorbé restant sur le charbon actif après désorption simple. Il est raisonnable d'admettre que les molécules chimisorbées restantes ne sont pas atteintes par la régénération électrochimique.

La plus faible valeur de l'efficacité de ré-adsorption du charbon actif obtenu au terme de l'électrolyse comparativement à celle observée dans le cas de la désorption multiple (73%) (Paragraphe III-5-4-2) pourrait être attribuée à une éventuelle électro-polymérisation du phénol à la périphérie des grains de charbon actif. Celle-ci devrait se traduire par l'obturation partielle de certains pores externe du charbon actif. Ce phénomène pourrait d'ailleurs s'amplifier lors de cycles successifs.

Pour le couple phénol/sciure de bois, les résultats montrent que l'efficacité de régénération de la sciure de bois est supérieure à 100% après quatre cycles (entre 107% et 135%). On note

donc une légère augmentation des capacités d'adsorption de la sciure de bois par traitement électrochimique, ceci amène à deux conclusions : (1) la sciure de bois est plus facilement régénérable du fait de ses propriétés de surface contrairement au charbon actif, et (2) le traitement électrochimique semble activer la sciure de bois par modification de ses propriétés physico-chimiques (modification de la fonctionnalité de surface et/ou modification de la texture poreuse) [23-24]. Une étude approfondie sur les mécanismes d'activation de la sciure de bois fera l'objet du chapitre IV.

III-6-4- Effet du temps d'électrolyse sur la régénération de la sciure de bois

Vu les résultats encourageants trouvés avec la sciure de bois, on propose dans ce paragraphe d'étudier l'effet de la durée d'électrolyse sur l'efficacité de régénération de l'adsorbant pour le premier cycle. La Figure III-14 illustre le résultat de ces expériences.

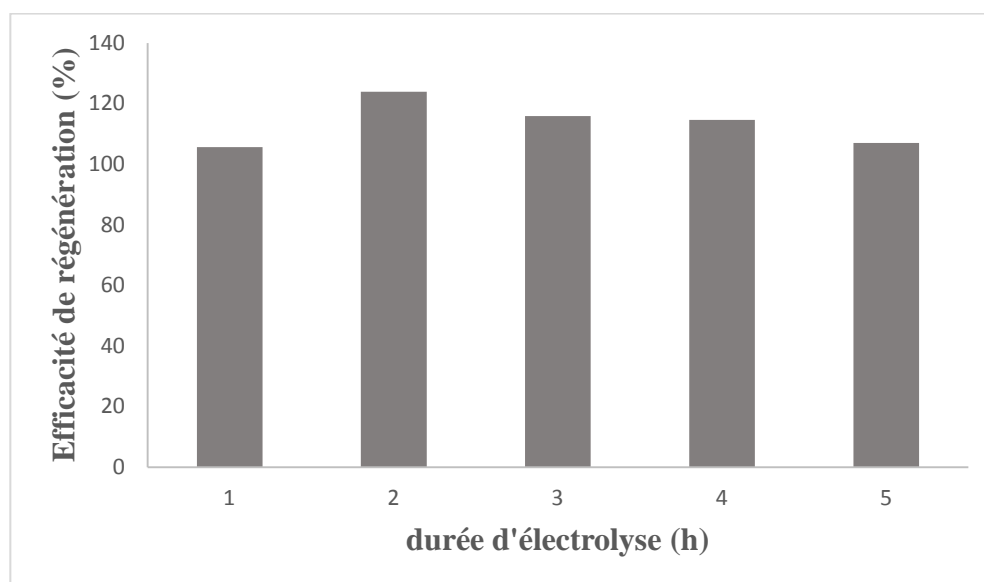


Figure III-14 : Effet de la durée d'électrolyse sur l'efficacité de régénération de la sciure de bois. Conditions : $i=0,215 \text{ A/cm}^2$, $m= 2 \text{ g}$ de sciure de bois saturée en phénol de capacité $Q=15 \text{ mg/g}$ et $V=200 \text{ mL}$.

L'examen de la figure montre que les efficacités de régénération obtenues sont supérieures à 100% quel que soit le temps d'électrolyse appliqué (de 1h à 5h). Une durée de 2h est nécessaire pour éliminer complètement le phénol et ses intermédiaires aromatiques, alors qu'1 h suffit pour obtenir une efficacité de 105% malgré la présence de 9,7 % du phénol initial dans la solution. Cette valeur laisse supposer qu'après 1 h d'électrolyse, la totalité du phénol préalablement adsorbé a été désorbée dans la solution ou bien cela peut être dû aux propriétés de surface de la sciure de bois qui pourraient avoir été modifiée par le traitement

électrochimique. Cette dernière hypothèse est la plus probable (cf. paragraphe III-6-3 : partie 2 cas du BM).

III-7 Etude du comportement électrochimique du charbon actif par voltamétrie cyclique

Pour vérifier l'hypothèse émise précédemment sur l'électro-polymérisation du phénol à la périphérie des grains de charbon actif, le comportement électrochimique d'une pâte de charbon actif a été étudié par voltamétrie cyclique.

III-7-1- Oxydation du phénol sur la pâte en charbon actif

L'oxydation du phénol sur le charbon actif Merck, sous forme de pâte avec l'huile de paraffine par voltamétrie cyclique a été étudiée. La Figure III-15 représente l'allure des voltamogrammes successifs.

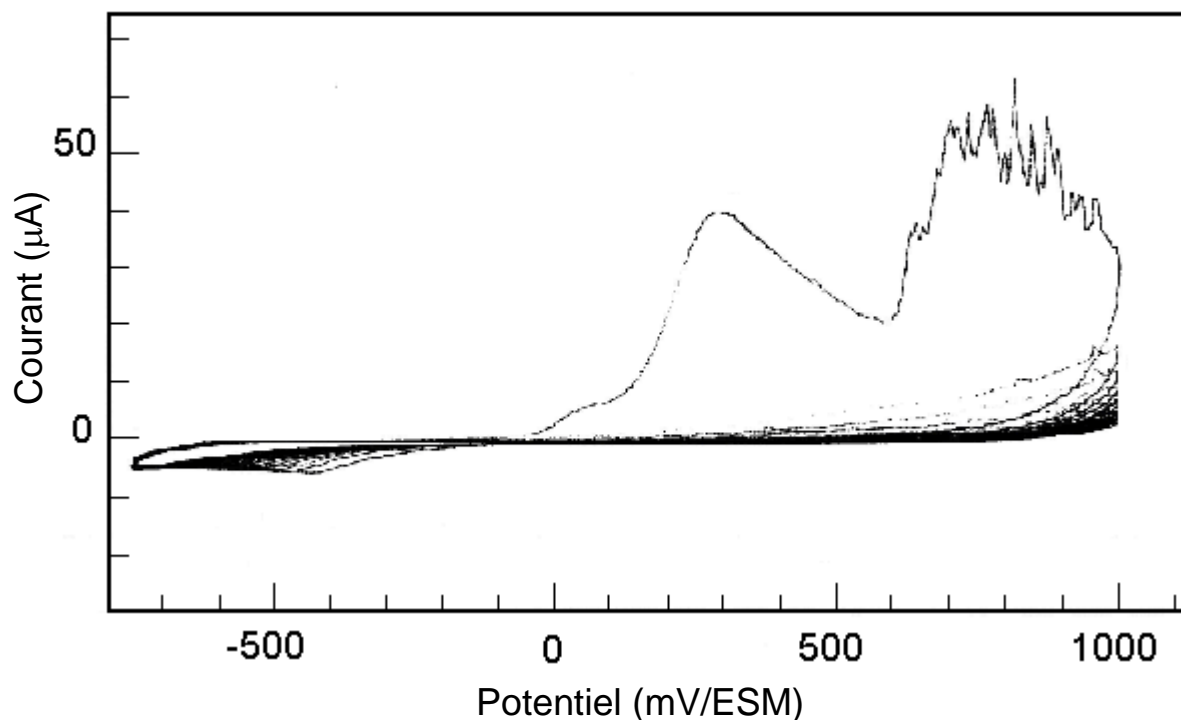
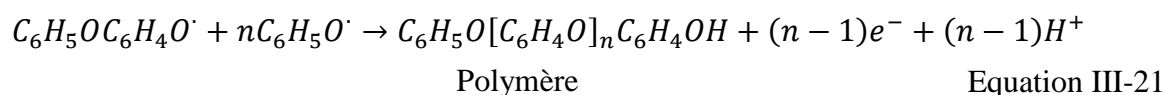
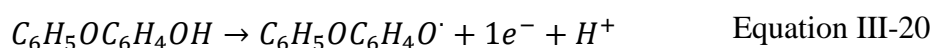
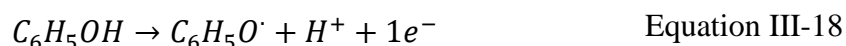


Figure III-15 : Voltamétrie cyclique d'une solution de phénol (0,1 M), vitesse de balayage 50 mV/s, électrode de travail en charbon actif, contre électrode en platine, électrode de référence (Hg /HgSO₄/ K₂SO₄), électrolyte Na₂SO₄ (0,5M).

Cette figure montre un pic d'oxydation du phénol qui apparaît lors du premier cycle puis disparaît complètement lors des quelques cycles qui suivent. L'inhibition de l'électro-activité du charbon actif confirme bien l'électro-polymérisation du phénol à sa surface. A ce propos, il importe de noter que la passivation de l'anode par polymérisation est un phénomène très rapide qui a été observé par de nombreux auteurs [25-26]. Le mécanisme général de la polymérisation du phénol est donné par les équations suivantes [26]:



III-7-2- Comportement électrochimique du charbon actif issu après désorption multiple

Ces travaux ont été effectués sur une électrode formée d'une pâte de charbon actif. Cette électrode a été préparée par les étapes suivantes : le charbon est d'abord saturé par adsorption de phénol (en utilisant une colonne d'adsorption), puis ensuite soumis à quatre étapes de désorption (désorption multiple : paragraphe III-5-4-1). Après ce traitement, l'électrode formée d'une pâte de ce charbon actif est soumise à une voltamétrie cyclique dans une solution de Na₂SO₄ (0,5M). La Figure III-16 représente l'allure des voltamogrammes successifs. Le premier cycle révèle un pic anodique correspondant au pic d'oxydation du phénol adsorbé sur charbon actif. Ce pic disparaît complètement pendant les cycles qui suivent. Ce phénomène est expliqué par l'électro-polymérisation du phénol adsorbé sur charbon actif. Ce dernier résultat confirme d'avantage l'hypothèse qui indique que la régénération du charbon actif saturé en phénol par voie électrochimique s'accompagne d'une obstruction progressive des pores par l'électro-polymérisation du phénol à la surface des grains du charbon actif.

La littérature montre que le phénol est en partie polymérisé par une réaction radicalaire. Les produits de réaction d'oxydation du phénol par une réaction de couplage oxydant en présence

d'oxygène libre dissous sont habituellement des dimères et polymères. Grant et coll. ont mis en évidence le caractère irréversible de la formation des polymères [27]. Ce phénomène est confirmé par d'autres auteurs qui ont montré une diminution de l'adsorption irréversible dans les solutions aqueuses sans oxygène dissous [28]. Moreno-Castilla observent que l'adsorption irréversible du phénol ne peut pas être éliminée par régénération thermique sous atmosphère inerte : au cours de ce traitement, d'autres polymères se forment réduisant ainsi la capacité d'adsorption du phénol [29].

En conclusion, on peut dire que même la régénération électrochimique reste incomplète et elle s'accompagne par l'électro-polymérisation du phénol à la périphérie des grains du charbon actif ce qui conduit inévitablement à la saturation progressive de l'adsorbant.

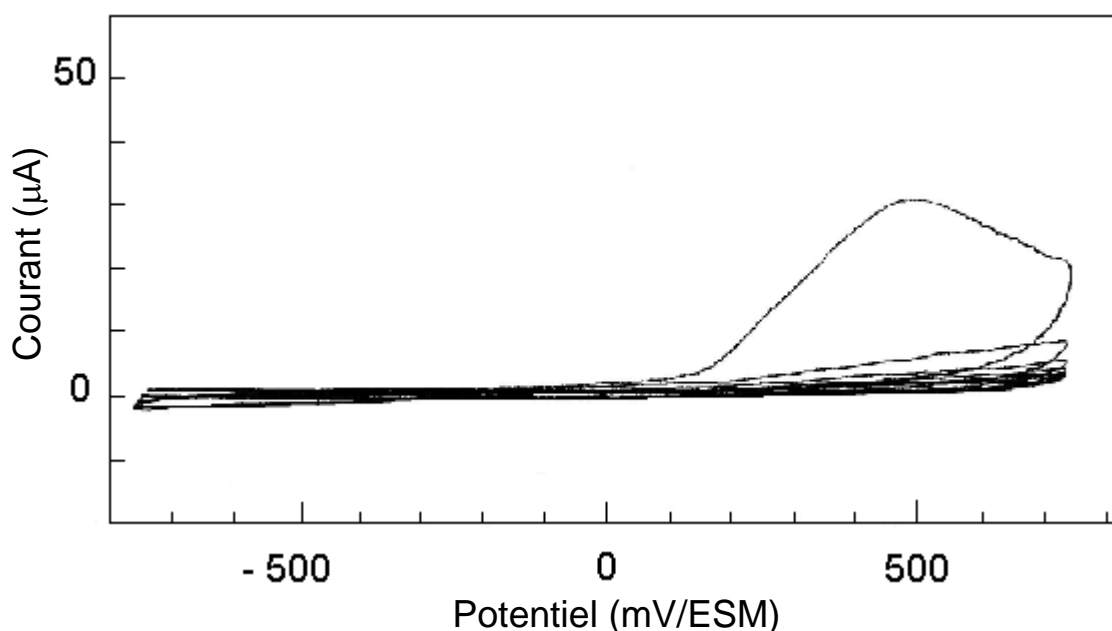


Figure III-16 : Voltamogrammes successifs obtenus sur charbon actif en pâte après désorption multiple. Contre électrode en platine, électrode de référence (Hg /HgSO₄/ K₂SO₄), électrolyte Na₂SO₄ (0,5M), vitesse de balayage 50 mV/s.

III-8 Conclusion

Cette étude a montré que le charbon actif a une très bonne capacité d'adsorption, supérieure à celle de la sciure de bois en raison d'une surface spécifique plus grande.

Par contre, l'étude de la régénération des adsorbants par couplage adsorption/dégradation électrochimique a montré que le charbon actif, celui qui adsorbait le plus, s'est révélé le moins efficace. L'efficacité de régénération après 1 cycle d'adsorption et de régénération est seulement 59%. Cette altération de la performance est due à l'obstruction de la porosité du

charbon par les molécules de phénol fortement adsorbées, piégées par chimiosorption, et par les polymères qui se forment au cours de l'oxydation électrochimique, réduisant ainsi la capacité d'adsorption du charbon actif.

Ce problème n'a pas été observé dans le cas de la sciure de bois. Au contraire, on note une légère augmentation de la capacité d'adsorption de la sciure, pour quatre cycles successifs d'adsorption et de régénération par traitement électrochimique.

Partie 2 : Etude du couplage Adsorption-Dégradation électrochimique du bleu de méthylène

III-1 Introduction

Dans cette partie, une comparaison des performances de trois adsorbants : charbon actif, sciure de bois et Nyex® pour l'élimination du BM par couplage adsorption-dégradation électrochimique a été conduite. La première partie a été consacrée à l'étude de l'adsorption et la désorption. L'oxydation du BM seule ou en présence des adsorbants a été ensuite développée.

III-2 Cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène

L'étude cinétique de l'adsorption du BM en fonction du temps sur la sciure de bois et le Nyex® a été réalisée à un pH initial de 4,5 (Figure III-17) dans une cellule batch (paragraphe II-2-1-1-1 du Chapitre II). L'examen de la figure montre que la quantité du BM adsorbé croît au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique de l'état d'équilibre entre l'adsorbant et le BM présent dans la solution aqueuse. Les temps d'équilibre d'adsorption du BM sont de 40 min dans le cas de la sciure de bois et 20 min dans le cas du Nyex®.

La comparaison de ces dynamiques avec celles rapportées dans la littérature pour l'adsorption du BM sur charbon actif montre que les vitesses d'adsorption sur la sciure de bois et le Nyex® sont plus rapides que sur les charbons actifs [30]. Cette comparaison doit se faire au regard de la différence de la surface spécifique et de la structure poreuse, comme nous l'avons vu précédemment avec le phénol.

Les cinétiques d'adsorption sont ensuite analysées selon les modèles de pseudo-premier ordre de Lagergren (Equations III-1 et III-2) et de pseudo-second ordre (Equations III-3 et III-4).

L'ensemble des paramètres cinétiques déterminés à partir des deux modèles est rassemblé dans le Tableau III-5. Ce tableau indique que les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) pour le modèle de pseudo-second ordre sont plus proches de l'unité que celles du modèle de pseudo-premier ordre. L'insert de la Figure III-15 représente les courbes illustrant le modèle cinétique de pseudo-second ordre. Les résultats montrent que ce dernier modèle donne une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption du BM sur la sciure de bois et le Nyex®.

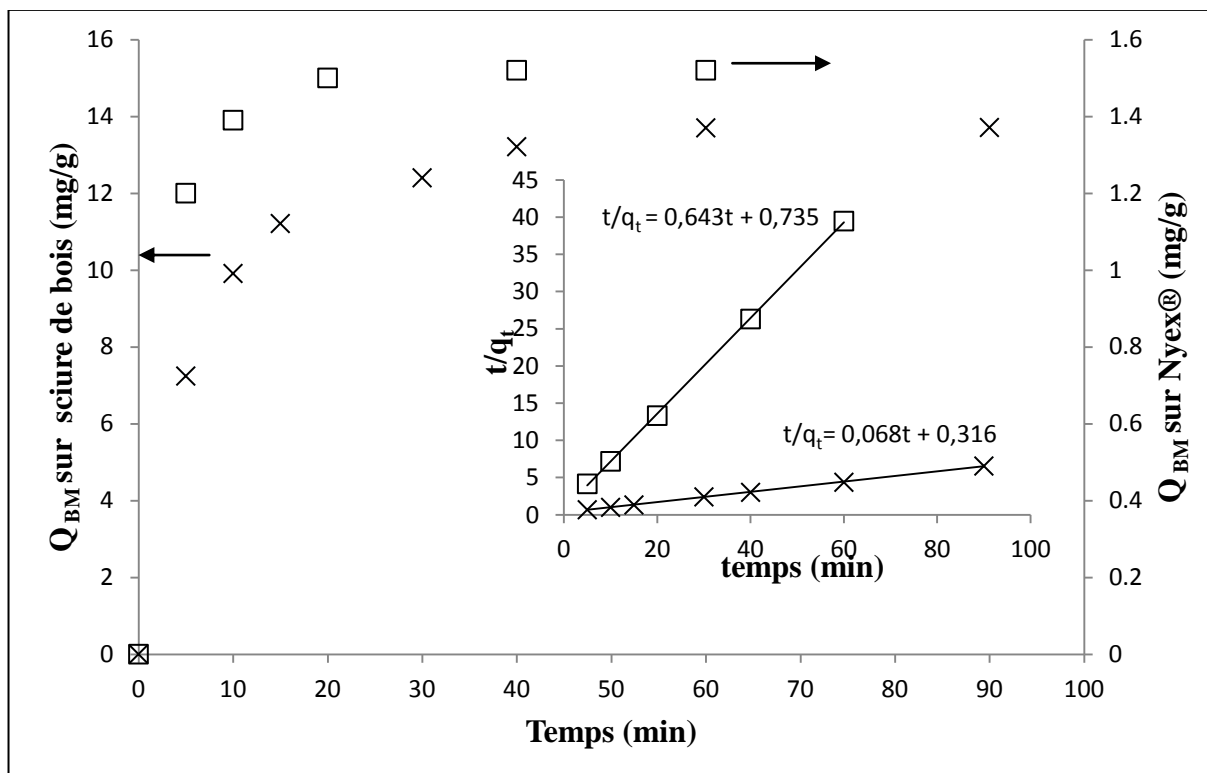


Figure III-17 : Cinétiques d'adsorption du BM sur la sciure de bois (x) et sur le Nyex® (□) à 30°C. Conditions : $m_{\text{adsorbant}}=2$ g, $V_{\text{solution}}=100$ mL, $C_{0\text{BM}}=300$ mg/L dans le cas de la sciure de bois et 100 mg/L dans le cas du Nyex®. Insert : Application du modèle cinétique du pseudo second ordre.

Adsorbant	C _{oBM} (mg/L)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
		k ₁ (min ⁻¹)	q _e (mg/g)	R ²	k ₂ (g/mg.min)	q _e (mg/g)	R ²
Sciure de bois	300	7,4×10 ⁻²	9,7	0,961	1,46×10 ⁻²	14,7	0,999
Nyex®	100	0,2	1,2	0,984	0,56	1,5	0,999

Tableau III-5 : Paramètres cinétiques des modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre pour l'adsorption du BM sur la sciure de bois et le Nyex® à 30°C.

Rappelons que la cinétique d'adsorption peut être décrite en 3 étapes principales :

- Le transport du soluté de la phase aqueuse vers la surface externe de l'adsorbant.
- La diffusion du soluté de la phase aqueuse vers la surface externe de l'adsorbant (diffusion externe)
- La diffusion intra-particulaire.

La première étape peut être maîtrisée par une agitation suffisante alors que les processus de diffusion sont les plus susceptibles d'être des étapes limitatives qui contrôlent l'adsorption. Dans le cas d'une réaction de pseudo-second ordre c'est la diffusion intra-particulaire qui limite le procédé. Lors d'une étude de l'adsorption du rouge basique sur la sciure de bois, Belaid et coll. [2] ont observé que l'étape la plus influente dans l'adsorption du colorant sur la sciure de bois était le processus de diffusion intra-particulaire.

III-3 Isothermes d'adsorption

III-3-1- Comparaison des isothermes d'adsorption du BM sur les différents adsorbants à 30°C

La Figure III-18 présente les données expérimentales et la modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur sciure de bois et Nyex® à 30°C.

Comme les isothermes d'adsorption du BM sur charbon actif ont été largement étudiées dans la littérature, la capacité maximale d'adsorption du BM sur le charbon actif Merck a été déterminée, au cours de cette étude, par adsorption sur colonne seulement. La quantité maximale adsorbée est de l'ordre de 285mg/g à la température ambiante (environ 30°C).

Ces isothermes ont été comparées aux modèles des isothermes d'adsorption précédemment citées (équations III-6 et III-8). Les constantes caractérisant chacun des systèmes déterminées dans ce travail avec celles déterminées par Hameed et ses coll., pour l'adsorption du BM sur charbon actif [30], sont données dans le Tableau III-6.

La meilleure corrélation des résultats expérimentaux est obtenue avec le modèle de Langmuir pour les trois adsorbants ($R^2 \geq 0,996$). L'insert de la Figure III-18 donne la linéarisation des équations de Langmuir pour l'adsorption du BM sur la sciure de bois et le Nyex®.

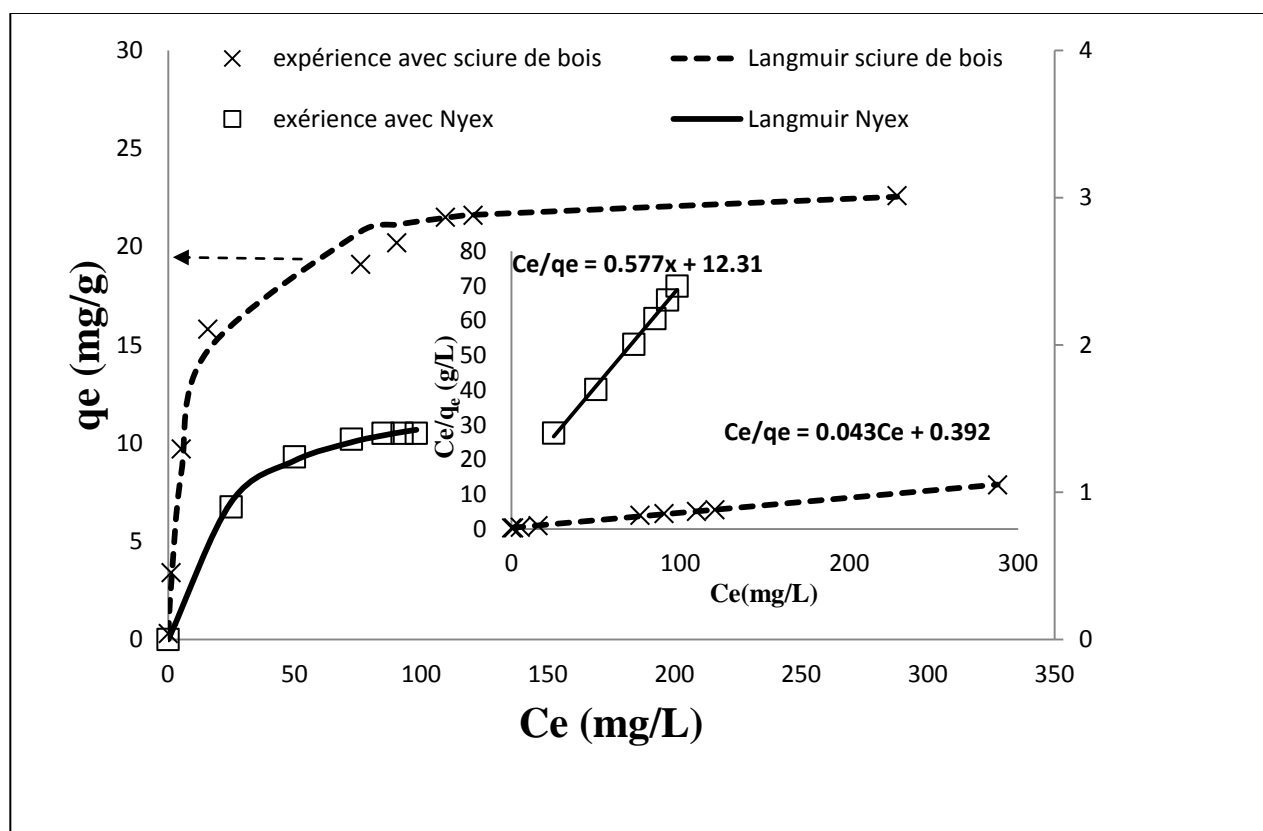


Figure III-18 : Données expérimentales et modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption du BM sur la sciure de bois et le Nyex® à 30°C. Conditions : (1) cas de la sciure de bois : $m_{\text{sciure de bois}}=0,5$ g, $V=50$ mL, $[BM]_0=35-512$ mg/L, (2) cas du Nyex® : $m_{\text{Nyex®}}=0,5-8$ g, $V=100$ mL, $[BM]_0=100$ mg/L, type de cellule : cellule batch. Insert : Linéarisation des équations de Langmuir.

Adsorbant	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
	$K_F(\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n}$	n	R^2	q_m (mg/g)	$K_L(\text{L/mg})$	R^2
Sciure de bois	2,1	1,9	0,886	23,2	0,11	0,998
Nyex®	0,3	3,1	0,949	1,7	0,05	0,996
Charbon actif	169,9 [30]	8,2 [30]	0,760 [30]	294,1 [30]	0,131 [30]	0,999 [30]

Tableau III-6 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour la modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur sciure de bois, charbon actif et Nyex® à 30°C.

La comparaison des quantités d'adsorption maximales (q_m) montre que le charbon actif, qui possède la surface BET la plus élevée, présente la plus forte capacité d'adsorption ($q_m=294,1$ mg/g), ensuite vient la sciure de bois qui peut adsorber 23,2 mg/g de BM, alors que le Nyex® présente la plus faible capacité d'adsorption ($q_m=1,7$ mg/g) qui est comparable à celle trouvée par Mohammed et ses coll. pour l'adsorption de l'acide violet sur le même matériau adsorbant [23].

Les capacités d'adsorption maximales du Nyex® et de la sciure de bois sont inversement proportionnelles à leurs surfaces spécifiques ($1 \text{ m}^2/\text{g}$ et $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivement). Ce résultat montre qu'il n'y a pas un rapport simple entre la capacité d'adsorption et la surface spécifique ou la porosité mais qu'il faut aussi tenir compte de la chimie de surface des adsorbants [29].

Cependant si la capacité d'adsorption est rapportée à la surface spécifique, il apparaît que la sciure de bois est capable d'adsorber la masse la plus élevée de BM par unité de surface ($q_m=58 \text{ mg/m}^2$), suivi du Nyex ($q_m=1,7 \text{ mg/m}^2$) et en dernier lieu vient le charbon actif ($q_m=0,3 \text{ mg/m}^2$). Ces résultats sont similaires à ceux trouvés précédemment pour l'adsorption du phénol sur le charbon actif et la sciure de bois.

III-3-2- Effet de la température/paramètres thermodynamiques

Les résultats trouvés dans le paragraphe précédent montrent que la sciure de bois présente des propriétés d'adsorption intéressantes en dépit de sa surface spécifique faible. Pour essayer de mieux comprendre le phénomène d'adsorption du BM sur cet adsorbant, des isothermes d'adsorption sur la sciure de bois ont également été établies à 40 et 50°C. La Figure III-19

permet de comparer ces isothermes d'adsorption du BM sur la sciure de bois. L'augmentation de la température défavorise la rétention du BM sur la sciure de bois, ce qui suggère que l'adsorption est exothermique, un résultat conforme à la thermodynamique de l'adsorption et en accord avec les travaux antérieurs concernant l'adsorption des colorants sur divers adsorbants [31-32].

Ces isothermes d'adsorption ont été aussi analysées selon les modèles de Langmuir et Freundlich. La meilleure corrélation des résultats expérimentaux est obtenue avec le modèle de Langmuir pour les trois températures étudiées. Les paramètres de Langmuir obtenus sont donnés dans le Tableau III-7.

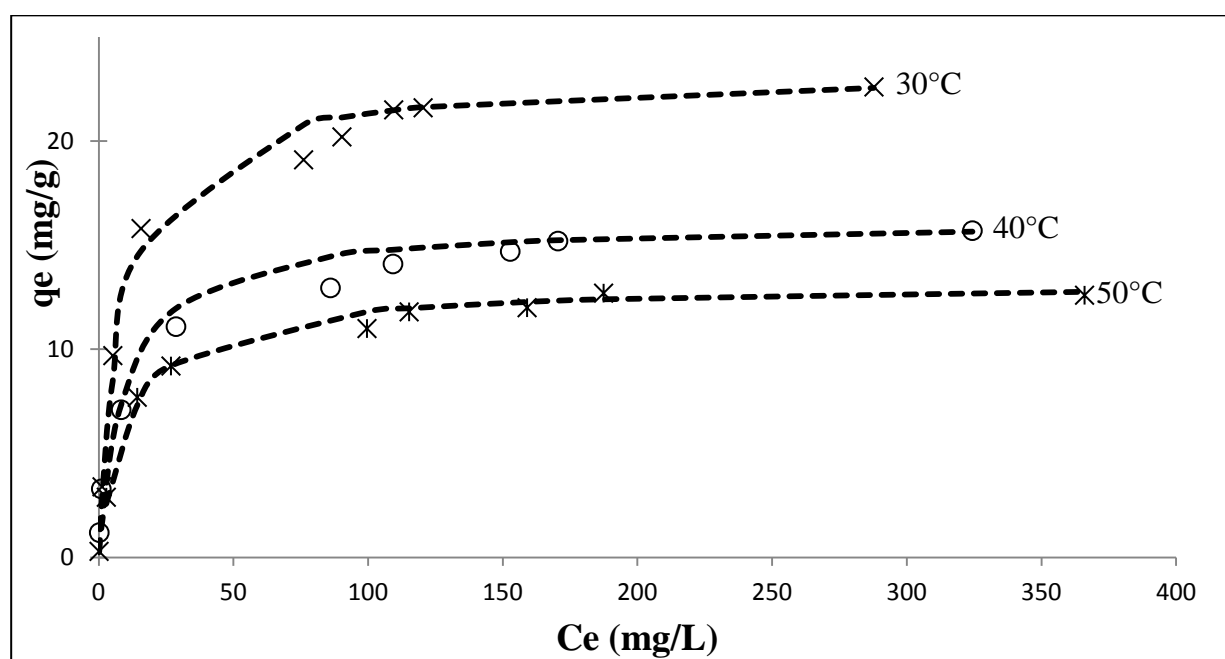


Figure III-19 : Données expérimentales (symboles) et courbes calculées selon l'isotherme de Langmuir du BM sur la sciure de bois à 30, 40 et 50°C. Conditions :

$$m_{\text{sciure de bois}}=0,5 \text{ g}, V=50 \text{ mL}, [\text{BM}]_0=12\text{-}600 \text{ mg/L}$$

Température	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
30°C	23,2	0,11	0,998
40°C	16,1	0,10	0,997
50°C	13,1	0,09	0,999

Tableau III-7 : Paramètres des modèles de Langmuir pour l'adsorption du BM sur la sciure de bois à 30, 40 et 50°C.

Les variations des fonctions d'état : enthalpie libre standard (ΔG°), enthalpie standard (ΔH°) et entropie standard (ΔS°) ont été déterminées en utilisant les équations suivantes :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \text{Equation III-22}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Equation III-23}$$

Où T est la température (K), R est la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K), K est une constante d'équilibre (L/g) obtenue en multipliant les constantes de Langmuir q_m et K_L . ΔH° et ΔS° ont été obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite ΔG° en fonction de T (Figure III-20) en admettant que ΔS° reste constante dans le faible intervalle de température 30-50°C.

Le Tableau III-8 donne les valeurs calculées des grandeurs thermodynamiques de l'adsorption du BM sur la sciure de bois. Les valeurs négatives de ΔG° indiquent le caractère spontané du processus d'adsorption. Les valeurs absolues de ΔG° obtenues sont inférieures à 20 kJ/mol, ce qui indique que l'adsorption du BM sur la sciure de bois est de nature physique [33]. Les valeurs négatives de ΔH° et ΔS° confirment que la réaction est exothermique et que l'ordre de distribution des molécules du colorant sur l'adsorbant augmente par rapport à celui dans la solution.

Temperature	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)
30°C	-2,36	-32	-0,1
40°C	-1,23		
50°C	- 0,4		

Tableau III-8 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur la sciure de bois.

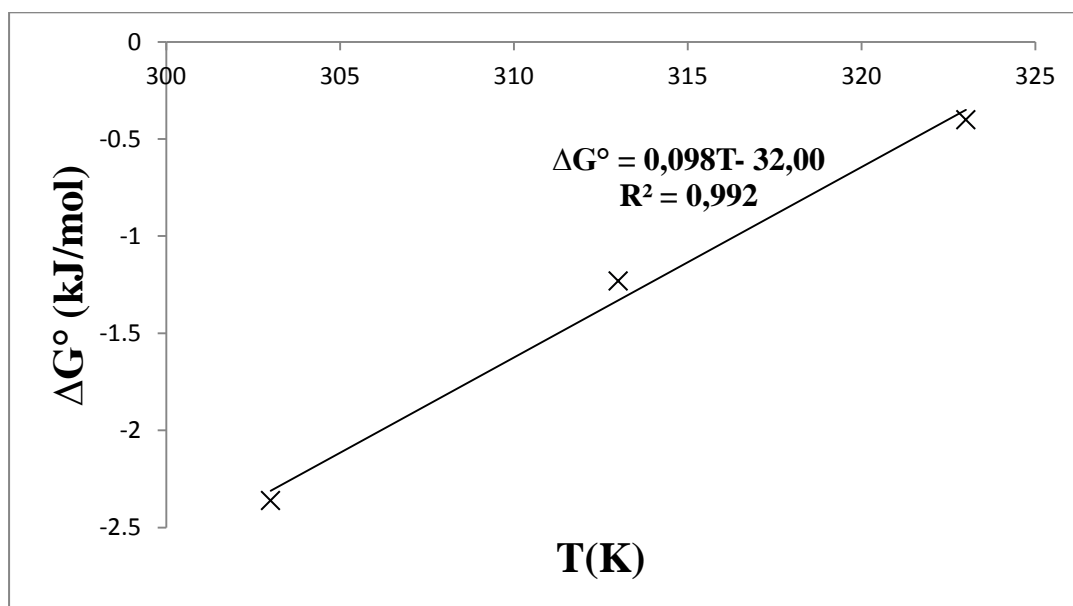


Figure III-20 : Représentation de ΔG° en fonction de la température (T).

III-4 Désorption du bleu de méthylène

III-4-1- Désorption simple

Des expériences de désorption du BM préalablement adsorbés sur charbon actif, sciure de bois et Nyex® ont été réalisées par mise en contact avec une solution aqueuse de Na_2SO_4 (0,1M) dans le but de comparer les taux et les limites de désorption sans polarisation des trois adsorbants. Il faut cependant signaler que dans le cas du charbon actif et la sciure de bois, 1g d'adsorbant est mis en contact avec 200 mL de Na_2SO_4 , alors que dans le cas du Nyex®, du fait de la faible quantité de BM adsorbé, les essais sont réalisés avec 16 g d'adsorbant et 200 mL de Na_2SO_4 pour maintenir la concentration de BM comparable à celles des deux autres adsorbants et en particulier la sciure de bois.

La Figure III-21 permet de comparer les cinétiques de désorption du BM des trois adsorbants étudiés à 30°C. Les paramètres de désorption calculés sont reportés dans le Tableau III-9.

Dans le cas du charbon actif, l'équilibre de désorption est atteint au bout de 20 min, la quantité de BM désorbée (0,45 mg/g) représente 0,17% de la quantité totale de BM présent initialement sur le charbon actif. Cette faible valeur de la quantité désorbée suggère que les molécules de BM sont fortement adsorbées par chimiosorption.

La quantité de BM désorbée du Nyex à l'équilibre, après 10 min, est relativement plus élevée (0,13 mg/g). Elle représente 10% de la quantité totale du colorant initialement adsorbée. C'est finalement la sciure de bois qui présente la plus forte capacité de désorption du BM, 7,6 mg/g au bout de 15 min, correspondant à 33% de la quantité totale initialement adsorbée. Ceci permet de suggérer que le BM est faiblement adsorbé et par suite sa désorption est facilitée. Ce résultat est en accord avec ce qui est démontré dans le paragraphe précédent concernant la physisorption des molécules du BM sur la sciure de bois.

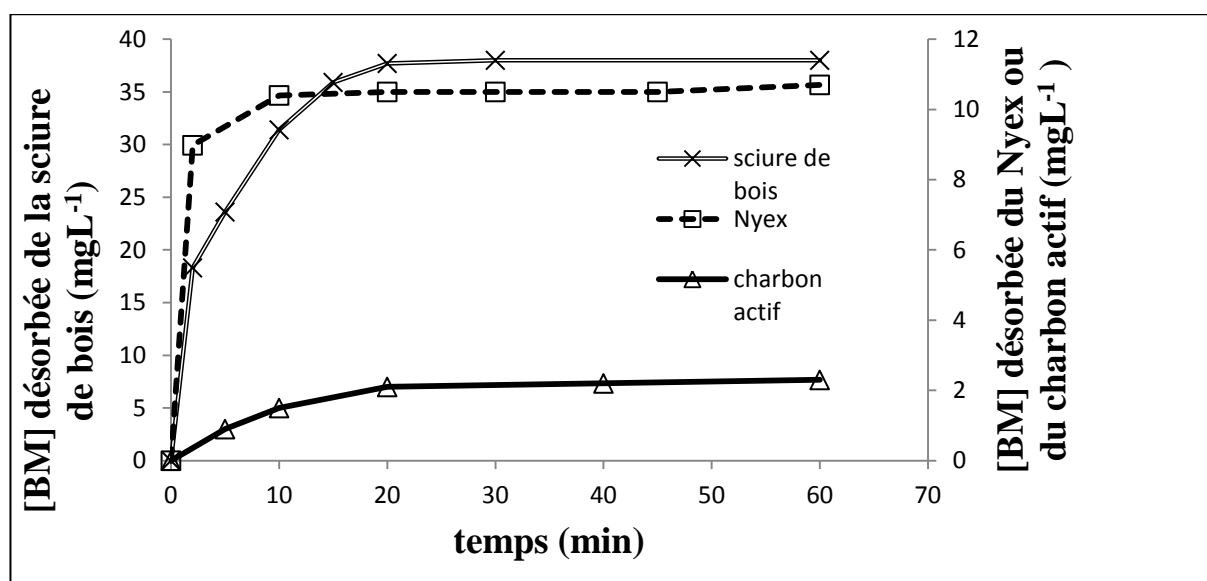


Figure III-21 : Cinétiques de désorption du BM préalablement retenu sur charbon actif, Nyex® et sciure de bois à 30°C. Conditions : $m_{\text{adsorbantsaturé}}=1\text{ g}$ dans le cas du charbon actif et la sciure de bois et 16g dans le cas du Nyex®, $V=200\text{ mL}$ de Na_2SO_4 (0,1M).

Adsorbant	$Q_{\text{ads}}(\text{mg/g})$	$[\text{BM}]_{\text{dés}}(\text{mg/L})$	Taux de désorption (%)	$Q_{\text{des}}(\text{mg/g})$
Charbon actif	285	2,3	0,16	0,45
Nyex®	1,3	10,5	10	0,13
Sciure de bois	23	38	33	7,59

Tableau III-9 : Comparaison des paramètres de désorption du BM du charbon actif, Nyex® et sciure de bois à 30°C dans 200 mL de Na_2SO_4 (0,1M).

Modélisation de la cinétique de désorption du BM de la sciure de bois

Comme dans le cas du phénol, la désorption du BM de la sciure de bois a montré que le système peut être analysé selon le modèle précédemment cité et donné par l'Equation III-9.

La superposition de l'expérience avec le modèle ajusté des paramètres (donnés dans le Tableau III-10) est représentée à la Figure III-22.

La bonne adéquation des points expérimentaux obtenus lors de la désorption du phénol avec l'Equation III-9 montre donc qu'une partie se désorbe rapidement entre (30 et 50%) puis le reste se désorbe plus lentement avec une vitesse 2 à 4000 fois plus lente. Lors de l'étude de la

cinétique d'adsorption, il a été mis en évidence que l'adsorption était limitée par la diffusion intra-particulaire du BM dans la sciure de bois (cinétique du pseudo second ordre). Cette cinétique d'adsorption est facilement transposable à la cinétique de désorption qui est composée de deux vitesses : une désorption rapide de BM adsorbé au niveau des pores de la surface externe de l'adsorbant (pores de taille relativement importante) et une désorption lente de BM adsorbé dans des pores plus fins dans la particule d'adsorbant.

q° (mg/g)	φ_s	k_s (min ⁻¹)	k_r (min ⁻¹)
23	0,66	0,0001	0,2

Tableau III-10: Paramètres obtenus à partir des valeurs de concentration de BM désorbé au cours du temps.

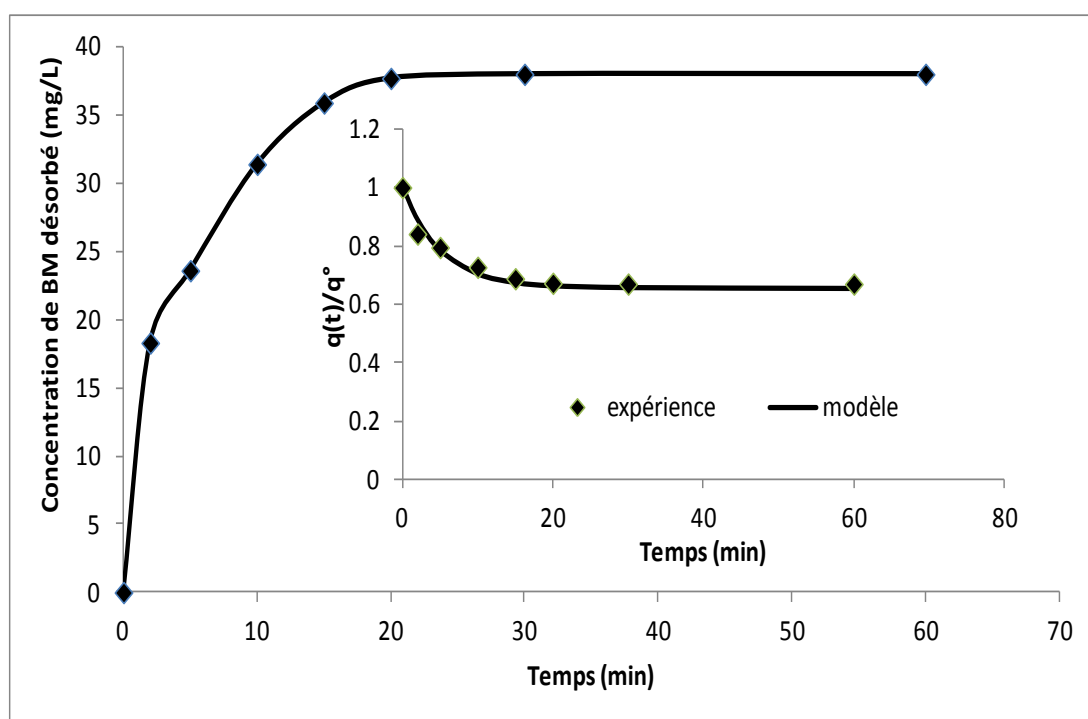


Figure III-22 : Variation de la concentration du BM désorbée en fonction du temps.

En encart : variation temporelle du ratio $q(t)/q^{\circ}$ pour les points expérimentaux (symboles) et le modèle (ligne continue) d'après Johnson et Weber [17].

Conditions : $m_{\text{sciure de bois}}=1\text{g}$ saturée en BM de capacité $Q=23\text{ mg/g}$,

$V=200\text{mL}$ de Na_2SO_4 (0,1M).

III-4-2- Désorption multiple

Une désorption en quatre étapes a été effectuée sur un échantillon de sciure de bois saturée en BM. Dans chaque étape de désorption, le volume de Na_2SO_4 (0,1M) est de 50 mL (le quart du volume de la désorption simple). Les résultats de cette expérience présentés dans la Figure III-23 montrent que le taux de désorption du BM diminue à chaque nouvelle étape de désorption. Le taux de désorption total après ces quatre étapes représente 54% de la quantité du BM initialement adsorbée.

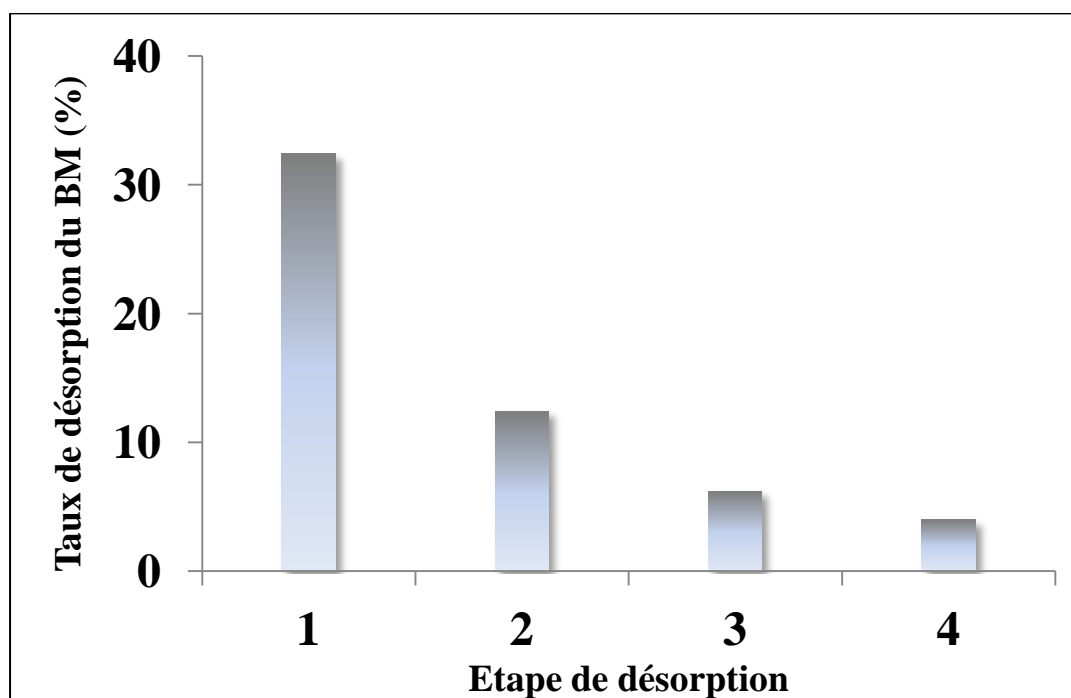


Figure III-23 : Variation du pourcentage du BM désorbé en fonction des étapes de désorption. Conditions pour chaque étape de désorption.

Conditions: $m_{\text{sciure de bois saturée}}=1 \text{ g}$, $Q=25 \text{ mg/g}$, $V_{\text{solution}}=50 \text{ mL}$,
durée d'agitation=1h.

Pour tester la régénération de la sciure de bois sans polarisation, une expérience de ré-adsorption du BM, jusqu'à saturation, sur la sciure de bois issue après la désorption multiple, a été effectuée. L'efficacité de régénération, calculée selon l'équation II-2, est égale à 60%, proche de celle attendue.

III-5 Dégradation électrochimique du bleu de méthylène

Des électrolyses de solutions de BM à deux concentrations 50 et 100 mg/L ont été réalisées dans le réacteur électrochimique filtre presse avec recirculation à différentes intensités de courant (de 0,25 à 1 A) supérieures ou égales aux intensités de courant limite initiales (i_{lim}^0) calculées avec la DCO [34], selon l'équation III-24. Rappelons que cette équation est applicable pour l'anode en DDB car cette électrode minéralise entièrement la matière organique :

$$i_{lim}^0 = 4Fk DCO^0 \quad \text{Equation III-24}$$

avec F est la constante de Faraday (C/mol), k est le coefficient de transfert de matière (m/s), DCO^0 est la demande chimique en oxygène initiale (mol de O_2/m^3).

La Figure III-24 présente la variation du rapport ($[BM]/[BM]^0$) en fonction du temps d'électrolyse à différentes intensités de courant (de 0,25 à 1A) pour les deux concentrations initiales de BM ($[BM]^0=50$ et 100 mg/L). Dans tous les cas présentés, les courbes sont très proches les unes des autres quelle que soit l'intensité de courant utilisée, ce qui est en accord avec le fait que la cinétique de disparition du BM soit contrôlée par la diffusion ($i \geq i_{lim}^0$). En effet, sous les conditions expérimentales : $k= 2,4 \times 10^{-5}$ m/s (Débit: 300 L/h), $[DCO]^0= 4,5$ et 9 mol/ m^3 pour $[BM] = 50$ et 100 mg/L, respectivement, donc $i_{lim}^0=0,25$ A et 0,5A. La figure montre aussi que le BM disparaît totalement vers 180 min, ce qui correspond à une charge de 3kC. Panizza et coll. ont déjà observé la disparition complète de la coloration sur une électrode en DDB [35].

Il est possible d'évaluer l'ordre de grandeur de la consommation énergétique au cours de l'électrolyse d'une solution aqueuse contenant un polluant dilué. On trouve dans l'annexe 2 le principe de ce calcul.

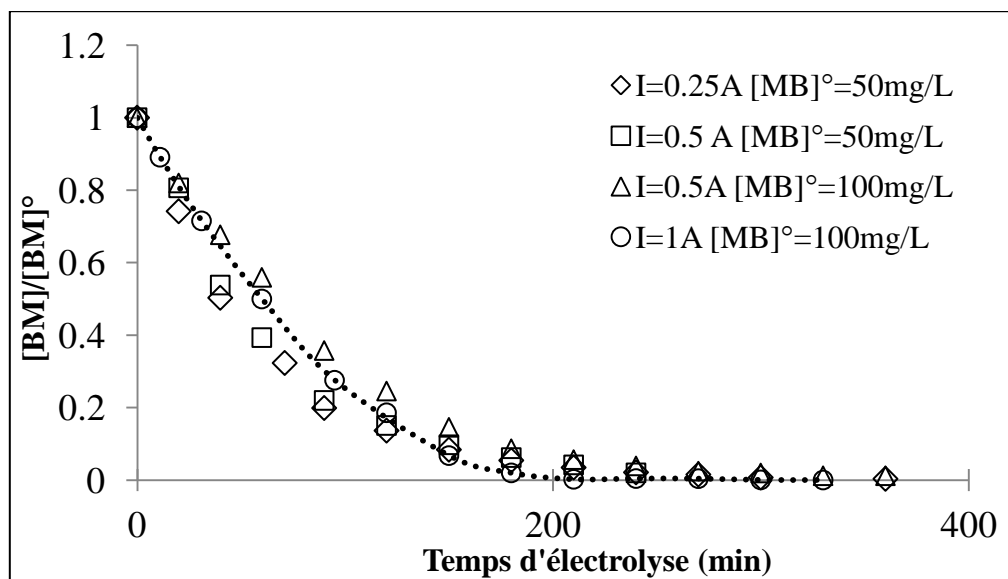


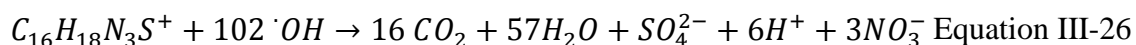
Figure III-24 : Variation du rapport ($[BM]/[BM]^0$) en fonction du temps d'électrolyse. $[BM]^0=50$ ou 100mg/L , $I=0,25\text{-}1\text{A}$, $S_{\text{anode}}=62\text{ cm}^2$, $\text{pH}_{\text{initial}}=4,5$.

La Figure III-25 illustre la variation des rapports (COT/COT^0), (DCO/DCO^0) et ($[BM]/[BM]^0$) au cours de l'électrolyse de la solution du BM ($[BM]^0=50\text{ mg/L}$). L'intensité de courant appliquée est $0,5\text{ A}$. L'examen de la figure montre que l'abattement du COT est de 97% après 180 min , ce qui signifie que la minéralisation du BM est atteinte dans ces conditions.

Le profil des concentrations du BM, COT et DCO sont similaires, confirmant la minéralisation complète du BM sur l'électrode de DDB. Ce résultat est en accord avec les très faibles quantités des composés intermédiaires trouvés précédemment lors des électrolyses des solutions de phénol [36]. Dans ces conditions expérimentales, l'oxydation directe du BM peut être réalisée par les radicaux hydroxyles qui s'obtiennent par l'oxydation de l'eau selon l'équation suivante :



Les radicaux hydroxyles assurent le transfert d'atomes d'oxygène, ce qui conduit à la minéralisation complète du BM selon le bilan :



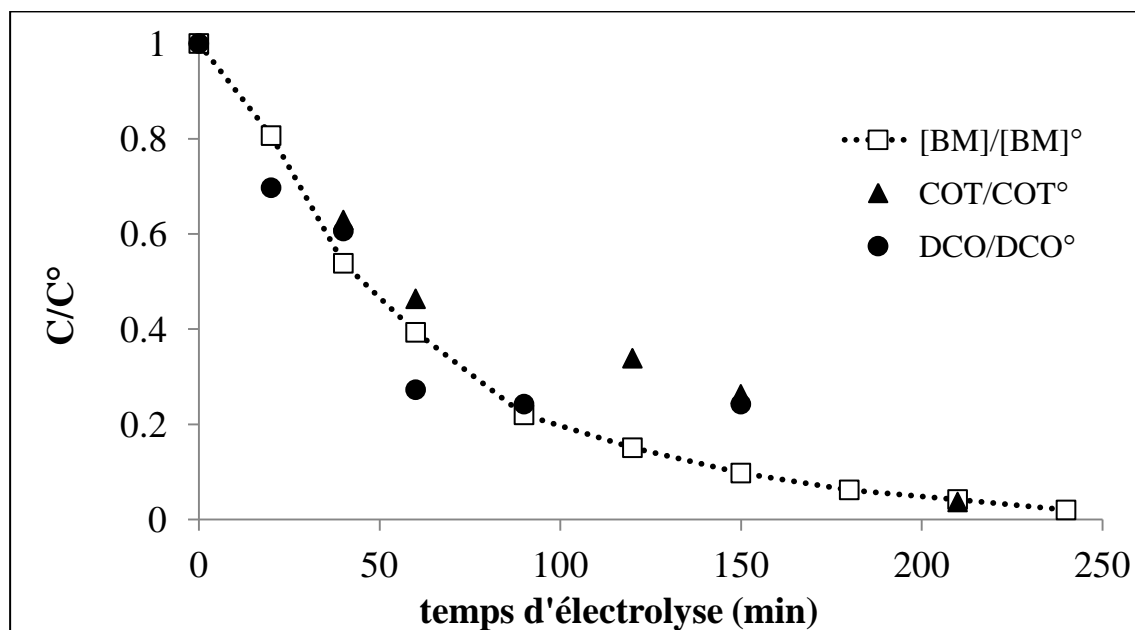


Figure III-25 : Variation des rapports ($[BM]/[BM]^0$), (COT/COT^0) et (DCO/DCO^0) en fonction du temps d'électrolyse. $[BM]^0=50$ mg/L, $I=0,5$ A, $S_{anode}=62$ cm², $pH_{initial}=4,5$, Volume=1L.

III-6 Régénération des adsorbants par voie électrochimique

Comme dans le cas du phénol, la régénération des adsorbants par voie électrochimique se déroule en deux étapes : la désorption du BM jusqu'à l'équilibre, puis son oxydation électrochimique sur l'anode en DDB. Rappelons que ces expériences ont été effectuées avec 1 g d'adsorbant et 200 mL de Na₂SO₄ (0,1M) dans le cas du charbon actif et de la sciure de bois. Par contre, dans le cas du Nyex®, du fait de la faible quantité du BM adsorbé, 16 g d'adsorbants ont été utilisés pour que la concentration du BM soit du même ordre de grandeur que celles des deux autres adsorbants et en particulier la sciure de bois (cf. paragraphe III-4-1).

III-6-1- Oxydation du bleu de méthylène

La Figure III-26 présente les variations des concentrations du BM pendant les deux premières heures des électrolyses, chaque fois en présence de l'un des trois adsorbants. L'examen de la figure montre que dans le cas du charbon actif, la vitesse de disparition du BM est très rapide. Au bout de 15 min, l'élimination du BM est de 98% et la solution devient complètement incolore. La désorption du BM du charbon actif semble être l'étape limitante même sous

polarisation et/ou pour les molécules du BM piégées par chimiosorption, le piégeage devient irréversible.

Dans les cas du Nyex® et de la sciure de bois, bien que les concentrations totales du BM dans les solutions soient comparables, la vitesse de disparition du BM en présence du Nyex® est plus rapide que celle en présence de la sciure de bois. A titre d'exemple, au bout de 60 min d'électrolyse, le taux d'élimination du BM atteint 99,9% en présence du Nyex® et 96% en présence de la sciure de bois. Il est important de noter qu'avec la sciure de bois, la disparition totale du BM n'est atteinte qu'après 300 min d'électrolyse. Ces résultats permettent de suggérer que durant l'électrolyse, la vitesse de désorption du BM est plus rapide dans le cas de la sciure de bois que dans celui du Nyex®.

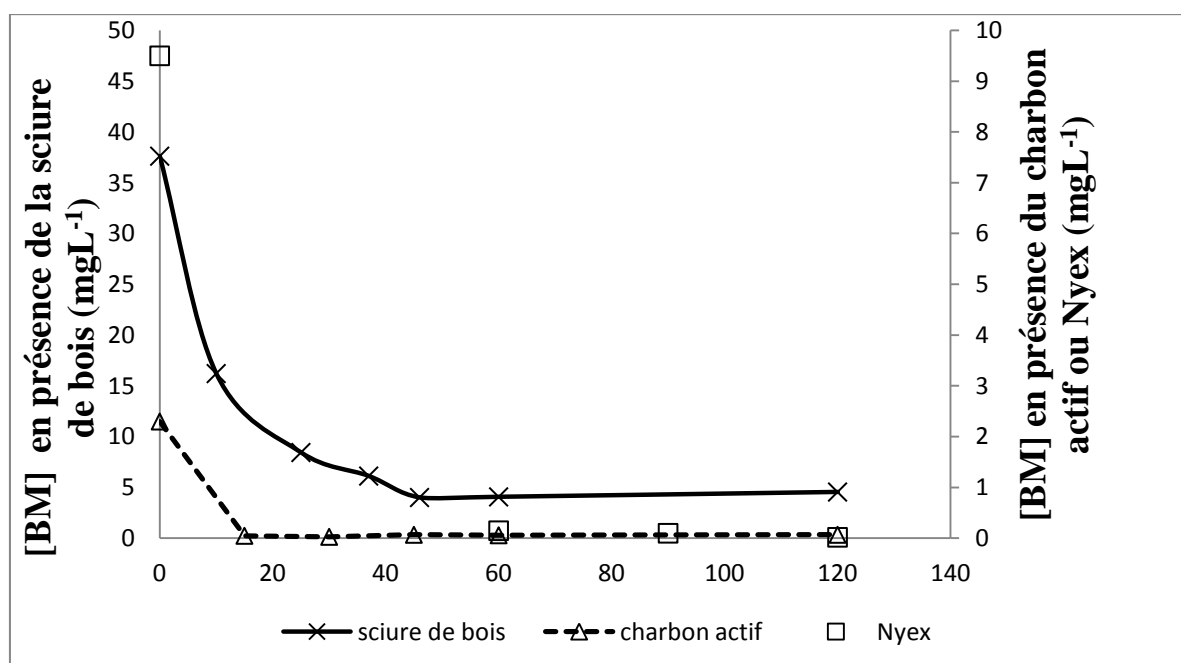


Figure III-26 : Variation des concentrations du BM en fonction du temps d'électrolyse en présence des adsorbants. Conditions : $I=0,215 \text{ A/cm}^2$, $T=30^\circ\text{C}$, $m_{\text{sciure de bois}}=m_{\text{charbon actif}}=1\text{ g}$, $m_{\text{Nyex}}=16 \text{ g}$, $V_{\text{solution}}=200 \text{ mL}$, anode : DDB ($S=7 \text{ cm}^2$), cathode : grille en platine ($S=67,5 \text{ cm}^2$).

Comme il vient d'être suggéré dans le paragraphe ci-dessus, les possibilités de désorption du BM sous polarisation sont plus intéressantes avec la sciure de bois. Il apparaît donc intéressant de comparer l'évolution de la concentration du BM au cours de l'électrolyse en présence et en absence de la sciure de bois pour confirmer l'hypothèse suggérée (Figure III-27). La vitesse de disparition du BM seule est supérieure à celle en présence de la sciure de bois. Ceci montre qu'une partie du BM adsorbé sur la sciure de bois a été désorbée pendant l'électrolyse. La disparition du BM pendant l'électrolyse pourrait être attribuée au couplage de deux phénomènes : désorption du BM de la surface de la sciure de bois puis oxydation électrochimique sur l'anode de DDB.

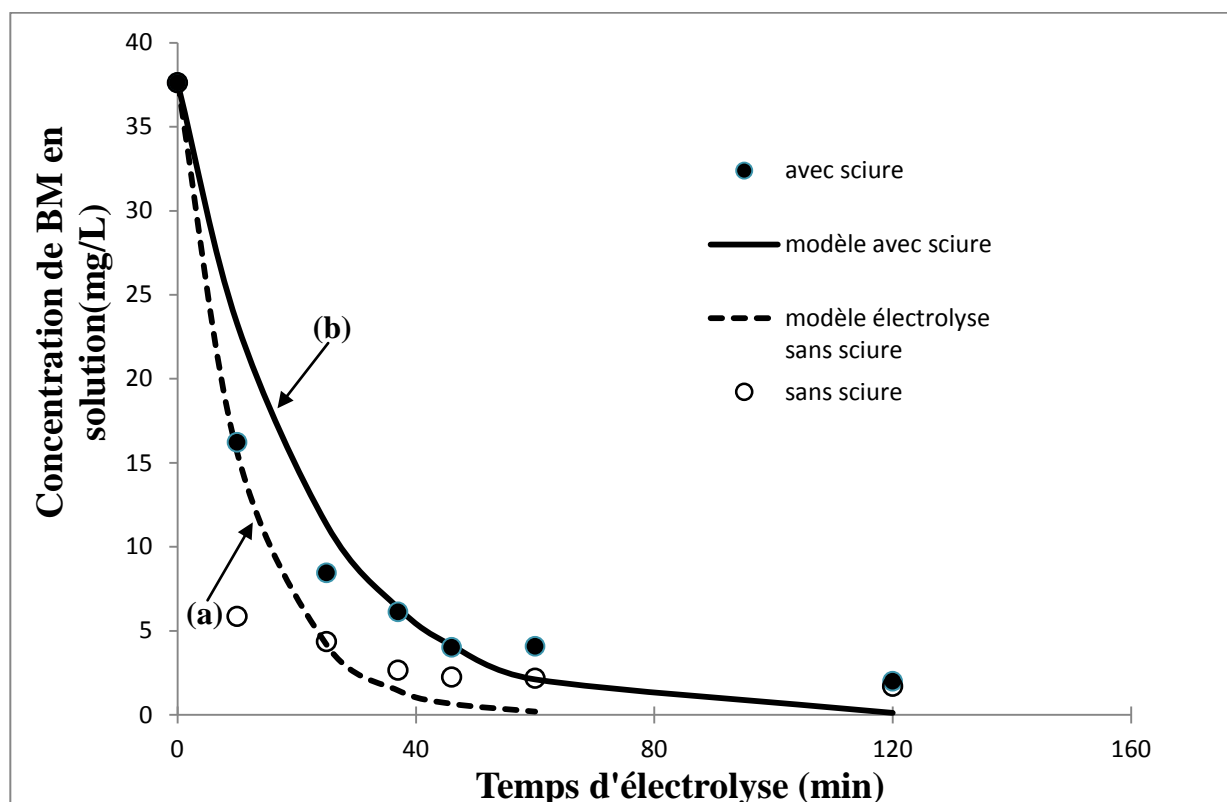


Figure III-27 : Comparaison de l'évolution de la concentration du BM en fonction du temps d'électrolyse en présence et en absence de la sciure de bois (symboles) et les modèles appliqués (lignes). Conditions : $i=0,215 \text{ A/cm}^2$, $V=200 \text{ mL}$, $T=30^\circ\text{C}$, en présence de sciure : $m=1 \text{ g}$ après l'équilibre de désorption, sans sciure de bois : $[\text{BM}]_0=38 \text{ mg/L}$.

III-6-2- Modélisation de la dégradation du bleu de méthylène en présence de la sciure de bois

Cette partie a pour objectif la modélisation de la dégradation du BM sur l'électrode de DDB en présence de la sciure en se basant sur les résultats de la comparaison des courbes de la Figure III-27.

Les conditions expérimentales réalisées avec le BM sont identiques à celles réalisés avec le phénol (cf. Paragraphe III-6-2). On peut donc considérer que la variation de la concentration du BM au cours de l'électrolyse en présence de la sciure de bois est fonction de la désorption du BM de la sciure et de la vitesse de disparition du BM en solution due à son oxydation à l'anode (Equation III-10).

Les valeurs expérimentales de la Figure III-27 (électrolyse sans sciure) peuvent alors être lissées à l'aide de l'Equation III-14, représentée par la courbe (a) de la Figure III-27.

La variation de la concentration du BM au cours de l'électrolyse en présence de la sciure suit l'exponentielle donnée par l'Equation III-17 et illustrée par la courbe (b) de la Figure III-27. L'application de ce modèle au cas du couplage de la désorption du BM sur sciure de bois à l'électrolyse donne un accord légèrement moins bon que pour le phénol. La constante de vitesse désorption dans ce cas est égale à $k_{des} = 0,04 \text{ min}^{-1}$.

III-6-3- Comparaison des efficacités de régénération des différents adsorbants

Cette partie vise à comparer les performances des régénérations par voie électrochimique pour le premier cycle d'adsorption et régénération pour les trois adsorbants.

La Figure III-28 présente les efficacités de régénération obtenues sous différentes densités de courants en fonction du temps d'électrolyse.

La comparaison des valeurs de l'efficacité de régénération des trois adsorbants dans des conditions opératoires identiques ($i = 0,215 \text{ A/cm}^2$ et temps d'électrolyse = 616 min) montre que seule la sciure de bois peut être régénérée en totalité. Mieux encore, son efficacité s'améliore au cours des opérations successives et peut atteindre 240%. Les efficacités de régénérations sont seulement de 35 et 44% pour le charbon actif et le Nyex® respectivement.

La grande valeur de l'efficacité de régénération de la sciure de bois obtenue pourrait être attribuée à sa capacité à désorber les molécules du BM sous polarisation et surtout aux modifications de ses caractéristiques sur le plan de la texture poreuse et/ou des fonctions chimiques portées en surface [23-24].

Dans le Tableau III-11 sont également listées les valeurs des capacités d'adsorption avant et après le premier cycle des régénérations électrochimiques, dans les mêmes conditions opératoires. Il en ressort qu'après le traitement électrochimique, la capacité d'adsorption de la sciure (55,2 mg/g) devient très supérieure à celle du Nyex (0,5 mg/g) et proche de celle du charbon actif (99,7 mg/g).

Les résultats de la Figure III-28 de la sciure de bois montrent aussi que d'une part l'augmentation de la densité du courant entraîne une augmentation de l'efficacité de régénération. Cette constatation confirme que le traitement électrochimique conduit à l'activation des propriétés d'adsorption de la sciure de bois. D'autre part, l'augmentation du temps d'électrolyse conduit à une augmentation de l'efficacité de régénération. Il semble donc que la modification de la capacité d'adsorption dépend de la quantité de la charge passée. Toutefois, il semble que l'efficacité de régénération a tendance à atteindre une valeur maximale laissant supposer que la modification des fonctions chimiques de la sciure de bois par traitement électrochimique est l'hypothèse la plus probable.

Comme les pourcentages de désorption du BM du charbon actif à l'équilibre (0,17%) et sous polarisation sont négligeables, la valeur de l'efficacité de régénération obtenue (35%) pourrait résulter de l'oxydation du BM sur la surface du charbon actif (sans être désorbé) ou par modification de ses propriétés (texturale et/ou chimique) par traitement électrochimique. Les molécules du BM probablement chimisorbées à la surface et dans les pores étroits du charbon actif sont difficiles à désorbées, ce qui a une influence réelle sur l'efficacité de régénération. Ce problème s'aggrave lorsque le nombre de cycles augmente.

Narbaitz et coll. ont démontré que la nature de l'adsorbat ainsi que les conditions opératoires d'adsorption ont des conséquences importantes sur les performances de la régénération électrochimique de l'adsorbant [37]. En effet, ils ont utilisé de la matière organique naturelle (MON) qui est constituée d'un mélange hétérogène de composés organiques, une fraction de ceux-ci s'adsorbe fortement dans le charbon, une autre moins fortement alors qu'une dernière est non-adsorbable. La partie des composés organiques qui s'adsorbe fortement se fait de manière irréversible. Narbaitz et coll. ont comparé les performances de la régénération électrochimique du charbon suivant les conditions opératoires d'adsorption sur charbon actif. Ils ont montré que lorsque le charbon était chargé avec la MON dans une colonne alimentée en continu, les sites d'adsorption étaient préférentiellement occupés par la fraction de matière organique qui s'adsorbe fortement et de manière irréversible. Alors que dans une cellule type batch, le charbon actif est exposé à une quantité limitée de matière organique, il y a

compétition entre les deux types d'organiques (fortement et peu adsorbés). C'est dans ces conditions que la régénération électrochimique est plus efficace (79-87% contre 8-17% en colonne) car elle agit presque exclusivement sur la désorption des organiques faiblement adsorbés en quantité plus importante en cellule type batch.

La Figure III- 28 montre également que les efficacités de régénérations du Nyex® ne peuvent pas dépasser 50% quels que soient le temps d'électrolyse (entre 120 et 616 min) et les densités de courant appliquées. Les faibles valeurs des efficacités de régénérations sont surprenantes étant donné que Brown et coll. ont démontré que le Nyex®, considéré comme le premier adsorbant spécialement conçu pour les régénérations électrochimiques, peut être régénéré totalement et rapidement par oxydation électrochimique. Par exemple, ils ont observé une efficacité de régénération de 100% en 10 minutes par passage d'une quantité de charge de 25 C/g, ils ont suggéré que les composés organiques sont oxydés pendant la régénération électrochimique sans être désorbés [23,38-39]. Dans ce cas encore les conditions opératoires comme la géométrie de la cellule est un facteur important : les auteurs ont utilisés un lit fixe de Nyex saturé placé contre une électrode verticale, alors que dans le présent travail les particules du Nyex sont en suspension dans la cellule électrochimique. Il n'est donc pas pertinent de faire des comparaisons d'efficacité.

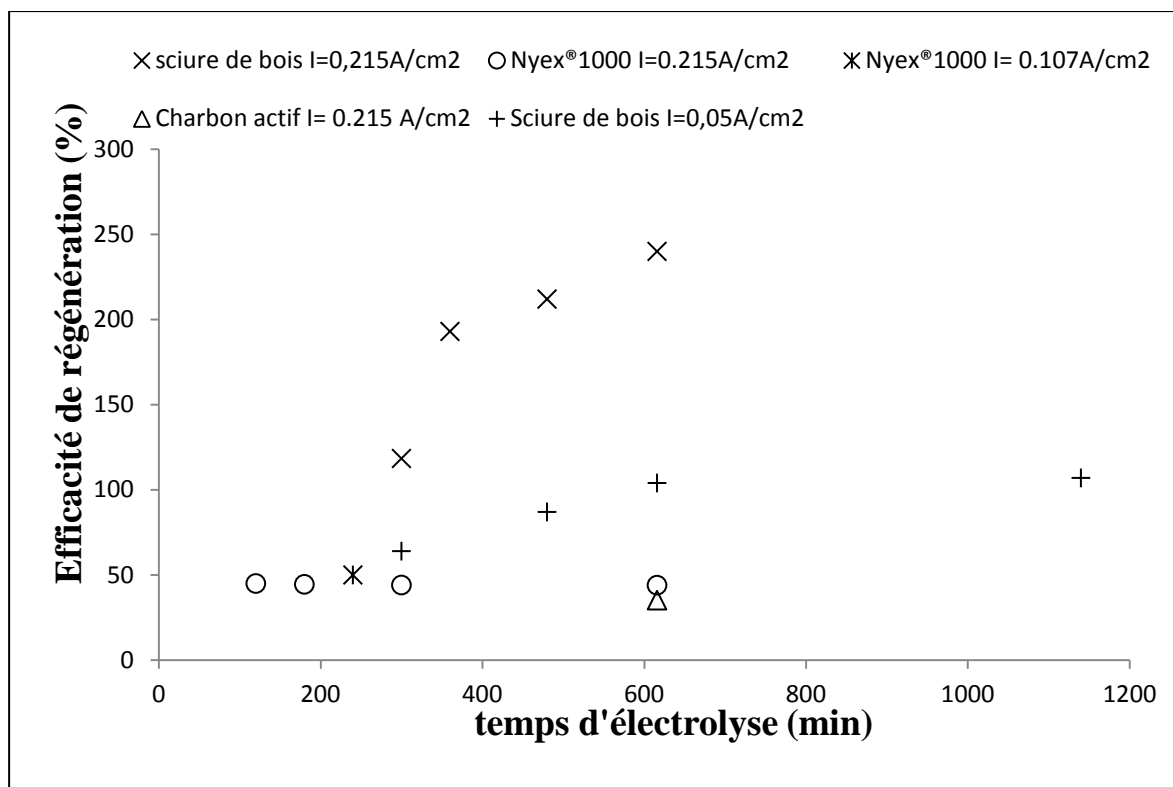


Figure III-28 : Comparaison des efficacités de régénération des différents adsorbants en fonction du temps d'électrolyse et de la densité du courant appliquée. Conditions : $m_{\text{adsorbant saturé}} = 1 \text{ g}$ dans le cas du charbon actif et sciure de bois et 16 g dans le cas du Nyex, $V = 200 \text{ ml}$ de $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol/L}$, $T = 30^\circ\text{C}$.

Adsorbant	$Q_i(\text{mg/g})$	Efficacité de régénération (%)	$Q_r(\text{mg/g})$
Sciure de bois	23	240	55,2
Nyex®	1,3	44	0,57
Charbon actif	285	35,2	99,7

Tableau III-11 : Comparaison des capacités d'adsorption des trois adsorbants avant (Q_i) et après régénération électrochimique (Q_r) à une densité de courant égale à $0,215 \text{ A/cm}^2$ et temps de régénération égal à 616 min .

III-6-4- Cycles adsorption/régénération

Cette partie de l'étude doit permettre de savoir si les effets observés sur la sciure de bois après le premier cycle d'adsorption et de régénération électrochimique sont reproductibles de cycles en cycles. Pour cela, des cycles successifs d'adsorption du BM et de régénération électrochimique de la sciure de bois ont été réalisés.

La Figure III-29 présente l'évolution de l'efficacité de régénération de la sciure de bois en fonction des cycles d'adsorption et régénération à différentes densités de courant.

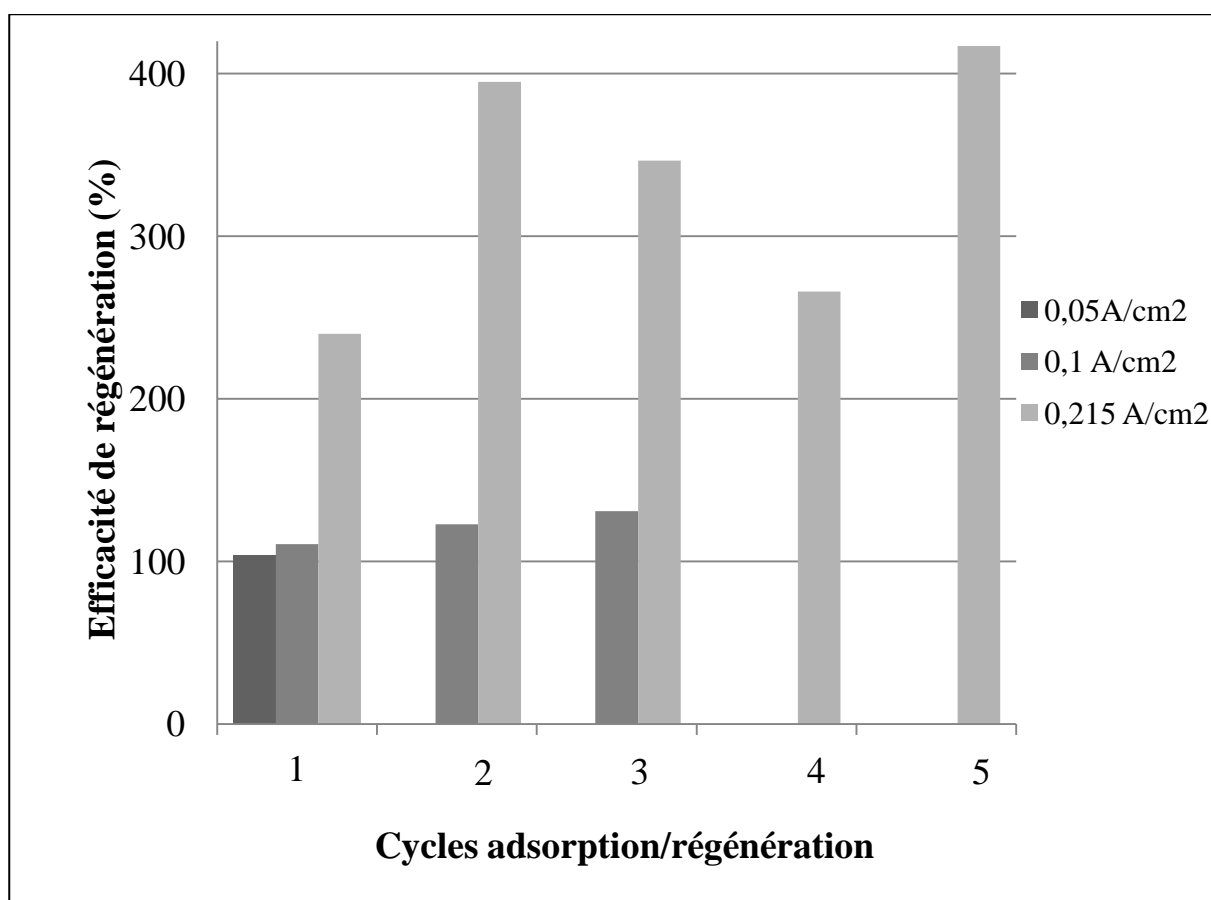


Figure III-29 : Evolution de l'efficacité de régénération de la sciure de bois en fonction des cycles d'adsorption et de régénération. Conditions : $i = 0,05, 0,1$ et $0,215 \text{ A/cm}^2$, durée d'électrolyse = 616 min, $m_{\text{adsorbant}} = 1 \text{ g}$ et $V = 200 \text{ mL}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol/L}$.

Les résultats montrent que l'efficacité de régénération est supérieure à 100% pour tous les cycles étudiés et quelles que soient les densités de courant appliquées. Ce résultat confirme que le traitement électrochimique conduit à une amélioration de la capacité d'adsorption de la sciure de bois. Plus la densité de courant augmente plus l'activation de l'adsorbant s'améliore. Par exemple, pour la densité de courant la plus élevée, le traitement électrochimique a permis d'augmenter la capacité d'adsorption de la sciure de bois d'un facteur 2,5 après le premier cycle et d'un facteur 4 après le cinquième cycle. Ainsi la capacité d'adsorption atteint environ 100 mg de BM/g de sciure de bois qui est très semblable à celle du charbon actif après régénération électrochimique.

III-7 Conclusion

Dans cette deuxième partie du chapitre, le couplage adsorption/dégradation électrochimique a été testé pour l'élimination du BM. Le charbon actif, la sciure de bois et le Nyex® ont été utilisés comme adsorbants. L'étude consacrée à l'adsorption du BM à la surface des trois adsorbants a montré que le charbon actif a une très bonne capacité d'adsorption ($Q=285$ mg/g) supérieure à celles de la sciure de bois ($Q=23$ mg/g) et du Nyex ($Q=1,3$ mg/g). L'étude comparative du couplage adsorption/dégradation électrochimique a montré principalement que seule la sciure de bois peut être régénérée en totalité. La grande valeur de l'efficacité de régénération de la sciure de bois obtenue pourrait être attribuée à sa capacité à désorber les molécules du BM sous polarisation et surtout aux modifications de ses caractéristiques (texture poreuse et/ou propriétés chimiques). Après cinq cycles d'adsorption et de régénération, le traitement électrochimique a permis d'augmenter la capacité d'adsorption de la sciure de bois d'un facteur 4 par rapport à sa capacité initiale. Ainsi la capacité d'adsorption atteint environ 100 mg de BM/g de sciure de bois qui est très proche de celle du charbon actif après régénération électrochimique.

Conclusion

Ce chapitre consacré à l'élimination du phénol et du BM par couplage adsorption/oxydation électrochimique apporte de nombreuses données en réponse aux différents besoins de l'étude. Les isothermes d'adsorption ont été obtenues successivement pour des solutions aqueuses de phénol et de BM. Dans tous les cas, les isothermes sont du type Langmuir avec des capacités d'adsorption très différentes ; le charbon actif avec la plus importante capacité d'adsorption grâce à une surface spécifique très élevée. Parmi les matériaux très peu poreux, la sciure de bois a une capacité d'adsorption 15 fois plus importante, cette propriété n'est pas due à une plus grande porosité mais à des fonctions chimiques de surface particulières.

L'étude de la régénération électrochimique avec une anode DDB des adsorbants saturés en phénol ou BM a montré une faible efficacité avec le charbon actif. Ce résultat peut s'expliquer par la faible réversibilité de l'adsorption (chimiosorption), et, dans le cas du phénol, s'ajoute la formation de polymères au cours de l'oxydation électrochimique du phénol conduisant à la saturation progressive du charbon actif.

Seule la sciure de bois peut être régénérée en totalité. Dans le cas des deux adsorbats, le traitement par polarisation conduit à l'activation des propriétés d'adsorption de la sciure de bois. Cependant, les meilleurs résultats sont obtenus avec le BM. En effet, cette activation a permis d'augmenter les capacités d'adsorption d'un facteur 4 dans le cas du BM et seulement 1,3 dans le cas du phénol.

Le couplage adsorption/régénération électrochimique du couple sciure de bois/BM mérite une étude complémentaire pour comprendre l'origine des modifications des propriétés de la sciure de bois par électrochimie. Cette étude est développée dans le chapitre suivant avec pour objectif principal d'optimiser les conditions opératoires de la régénération électrochimique de la sciure de bois saturée en BM.

Références bibliographiques

- [1] Md. Ahmaruzzaman, Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review, *Advances in Colloid and Interface Science* (2008), 143, 48–67.
- [2] K. Djamel Belaid, S. Kacha, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois, *Revue des Sciences de l'Eau* (2012), 24, 131-144.
- [3] S.K. Lagergren, Handlingar, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens* (1898), 24, 1–39.
- [4] Y.S. HO, Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics* (2004), 59, 171-177.
- [5] Y.S. Ho, G.Mckay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry* (1999), 34, 451–465.
- [6] B.H. Hameed, A.A. Rahman, Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material, *Journal of Hazardous Materials* (2008), 160, 576–58.
- [7] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society* (1918), 40, 1361-1403.
- [8] H.M.F. Freundlich, About the adsorption in solutions, *The Journal of Physical Chemistry* (1906), 57, 385–470.
- [9] R.M. Narbaitz, J. Cen, Electrochemical regeneration of granular activated carbon, *Water Research* (1994), 28, 1771-1778.
- [10] O. Hamdaoui, Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick, *Journal of Hazardous Materials* (2006), B135, 264–273.
- [11] T. Javor, W. Buchberger, I. Tanzcos, Determination of lignin degradation compounds in different wood digestion solutions by capillary electrophoresis, *Mikrochimica Acta* (2000), 135, 45-53.
- [12] M.G. Rao, A.K. Gupta, Ion Exchange Processes Accompanied by Ionic Reactions, *The Chemical Engineering Journal* (1982), 24, 181-190.
- [13] R.S Juang, C.U. Ju, Kinetics of Sorption of Cu(II)–Ethylenediaminetetraacetic Acid Chelated Anions on Cross-Linked, Polyaminated Chitosan Beads, *Industrial & Engineering Chemistry Research* (1998), 37, 3463-3469.

- [14] S. Kim, Y.K. Kim, Apparent desorption kinetics of phenol in organic solvents from spent activated carbon saturated with phenol, *The Chemical Engineering Journal* (2004), 98, 237-247.
- [15] Y.S. Ho, J.C.Y. Ng, G. McKay, Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review, *Separation and Purification Methods* (2000), 29, 189-232.
- [16] M.D. Johnson, T.M., Keinath, W.J. Weber Jr., A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 14. Characterization and Modeling of Phenanthrene Desorption Rates, *Environmental Science and Technology* (2001), 35, 1688-1695.
- [17] M.D. Johnson, W.J. Weber Jr., Rapid Prediction of Long-Term Rates of Contaminant Desorption from Soils and Sediments, *Environmental Science and Technology* (2001), 35, 427-433.
- [18] Muhammad, M.A. Khan, T.S.Y. Choong, T.G. Chuah, R. Yunus, Y.H. Taufiq Yap, Desorption of carotene from mesoporous carbon coated monolith: Isotherm, kinetics and regeneration studies, *The Chemical Engineering Journal* (2011), 173, 474-479.
- [19] R. Berenguer, J.P. Marco-Lozar, C. Quijada, D. Cazorla-Amoros, E. Morallon, Comparison among Chemical, Thermal, and Electrochemical Regeneration of Phenol-Saturated Activated Carbon, *Energy Fuels* (2010), 24, 3366-3372.
- [20] R.L. Tseng, Physical and chemical properties and adsorption type of activated carbon prepared from plum kernels by NaOH activation, *Journal of Hazardous Materials* (2007), 147, 1020-1027.
- [21] P. Cañizares, J. Lobato, R. Paz, M.A. Rodrigo, C. Sáez, Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes, *Water Research* (2005), 39, 2687-2703.
- [22] C. Pulgarin, N. Adler, P. Péringer et C. Comninellis, Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment, *Water Research* (1994), 28, 887-893.
- [23] F. M. Mohammed, E.P.L. Roberts, A.K. Campen, N.W. Brown, Wastewater treatment by multi-stage batch adsorption and electrochemical regeneration, *Journal of Electrochemical Science and Engineering* (2012), 2, 223-236.
- [24] H. Yanhe, Q. Xie, C. Shuo, W. Shibo, Z. Yaobin, Electrochemical enhancement of adsorption capacity of activated carbon fibers and their surface physicochemical characterizations, *Electrochimica Acta* (2007), 52, 3075-3081.

- [25] N. Belhadj Tahar, R. Abdelhedi, A. Savall., Electrochemical polymerisation of phenol in aqueous solution on a Ta/PbO₂ anode, *Journal of Applied Electrochemistry*(2009), 39, 663-669.
- [26] N. Belhadj Taher, A. Savall., Electrochemical removal of phenol in alkaline solution. Contribution of the anodic polymerization on different electrode materials, *Electrochimica Acta* (2009), 54, 4809-4816.
- [27] T.M. Grant, K.J. King, Mechanism of irreversible adsorption of phenolic compounds by activated carbons, *Industrial & Engineering Chemistry Research* (1990), 29, 264-271.
- [28] A.P. Terzyk, Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science* (2003), 268, 301-329.
- [29] C. Moreno-Castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon* (2004), 42, 83-94.
- [30] B. H. Hameed, A.L. Ahmad, K.N.A. Latiff, Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust, *Dyes and Pigments* (2007), 75, 143-149.
- [31] O. Hamdaoui, Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick, *Journal of Hazardous Materials* (2006), B135, 264–273.
- [32] J.M. Chern, C.Y. Wu, Desorption of dye from activated carbon beds: effects of temperature, pH, and alcohol, *Water Research* (2001), 35, 4159–4165.
- [33] Y. Yu, Y.Y. Zhuang, Z.H. Wang, Adsorption of water-soluble dye onto functionalized resin, *Journal of Colloid and Interface Science* (2001), 242, 288-293.
- [34] M. Panizza, P.A. Michaud, G. Cerisola, Ch. Comninellis, Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2001), 507, 206–214.
- [35] M. Panizza, A. Barbucci, R. Ricotti, G. Cerisola Electrochemical degradation of methylene blue, *Separation and Purification Technology* (2007), 54, 382-387.
- [36] E. Weiss, K. Groenen-Serrano, A. Savall, A comparison study of electrochemical degradation of phenol on boron doped diamond and lead dioxide, *Journal of Applied Electrochemistry* (2008), 38, 329-337.
- [37] R.M. Narbaitz, J. McEwen, Electrochemical regeneration of field spent GAC from two water treatment plants, *Water Research* (2012), 46, 4852–4860.

- [38] N.W. Brown, E.P.L. Roberts, A.A. Garforth, R.A.W. Dryfe, Electrochemical regeneration of a carbon-based adsorbent loaded with crystal violet dye, *Electrochimica Acta* (2004), 49, 3269–3281.
- [39] F.M. Mohammed, E.P.L. Roberts, A. Hill, A.K. Campen, N.W. Brown, Continuous water treatment by adsorption and electrochemical regeneration, *Water Research* (2011), 45, 3065-3074.

Chapitre IV

ETUDE DE L'ACTIVATION DE LA SCIURE DE BOIS ET OPTIMISATION

IV- ETUDE DE L'ACTIVATION LA SCIURE DE BOIS ET OPTIMISATION

Des études effectuées au chapitre III ont mis en évidence que le traitement par polarisation conduit à l'activation des propriétés d'adsorption de la sciure de bois. Il convient de comprendre l'origine des modifications des propriétés de la sciure de bois, qui à notre connaissance ne semble pas avoir été décrite auparavant.

Dans ce but, la sciure de bois vierge a été soumise à un traitement électrochimique en l'absence de tout adsorbat de façon à identifier l'origine de la modification de ses propriétés d'adsorption.

Compte tenu du manque de connaissances sur ce sujet et de l'action complexe des paramètres agissants sur ce type d'activation en adsorption, l'optimisation des conditions opératoires de régénération de la sciure de bois saturée en BM sera effectuée en utilisant un plan d'expérience. Enfin, la faisabilité de la régénération de la sciure de bois sera testée dans un faible volume de solution électrolytique.

IV-1 Electrolyse de l'électrolyte en présence de sciure de bois brute

Pour identifier le rôle joué par le traitement électrochimique dans l'activation de la sciure de bois, une électrolyse d'une solution d'électrolyte en présence de la sciure de bois brute (sans BM) a été réalisée dans des conditions opératoires similaires à celles des expériences de régénération électrochimique du chapitre III. L'électrolyte utilisé est une solution de Na_2SO_4 (0,1M), la densité du courant appliquée est égale à $0,215 \text{ A/cm}^2$ et la durée d'électrolyse est égale à 616 min. La capacité d'adsorption de la sciure de bois électrolysée est ensuite mesurée dans une colonne d'adsorption.

L'efficacité de l'activation de la sciure de bois, E_a , est définie par la relation IV-1.

$$E_a = \frac{Q_e}{Q_i} \times 100 \quad \text{Equation IV-1}$$

avec :

Q_e : Quantité du BM adsorbé par gramme de sciure de bois électrolysée (mg/g).

Q_i : Quantité du BM adsorbé par gramme de sciure de bois vierge (mg/g).

L'efficacité d'activation obtenue est égale à 190%. Ce résultat obtenu confirme bien que la modification des propriétés d'adsorption de la sciure de bois résulte du traitement électrochimique.

IV-2 Evolution des propriétés physico-chimiques de la sciure de bois

Compte tenu de l'observation précédente, il paraît nécessaire d'identifier l'origine de la modification de la sciure de bois par le traitement électrochimique. Dans ce but, des caractéristiques texturales et chimiques ont été examinées sur un lot de sciure avant puis après le traitement électrochimique. Ces données permettront d'apporter des éléments de réponses sur les modifications des capacités d'adsorption de la sciure de bois.

IV-2-1- Surface spécifique de la sciure

Des mesures de surface BET ont été effectuées pour comparer l'état de trois échantillons de sciure de bois : brute, après régénération électrochimique et après électrolyse dans un électrolyte pendant 616 min et sous une densité de courant de $0,215 \text{ A/cm}^2$. Les résultats BET montrent que la surface spécifique des échantillons de sciure de bois avant et après polarisation n'a pas été modifiée; les surfaces BET sont de l'ordre de $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$. Le traitement électrochimique ne semble pas avoir d'effet sur la surface spécifique. Cela ne peut pas expliquer la variation des capacités d'adsorption avec les cycles successives des régénérations électrochimiques.

IV-2-2- Caractérisation des fonctions chimiques de surface

En vue d'étudier l'effet de la polarisation sur la nature des fonctions chimiques de surface, des échantillons de sciure de bois avant et après polarisation ont été caractérisés par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF). Les spectres obtenus pour trois échantillons de sciure de bois brut, après le premier et le cinquième cycle de régénération électrochimique sont présentés à la Figure V-1.

Les résultats de l'analyse montrent que les spectres IR sont inchangés, seule l'intensité de certaines bandes associées à des groupements fonctionnels a varié. En effet, les spectres des trois échantillons présentent des bandes vers 3416 cm^{-1} , qui correspondent à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles (OH) de phénols [1]. L'intensité de ces bandes est plus importante pour les échantillons après régénération électrochimique.

Une bande apparaissant à 1700 cm^{-1} est beaucoup moins intense pour les échantillons après polarisation, elle est attribuée aux groupements carbonyle (C=O) des aldéhydes, lactones ou cétones [2]. Par conséquent, la teneur des fonctions C=O diminue avec le traitement électrochimique alors que celle des fonctions O-H augmente. Cela laisse supposer qu'au cours

du traitement électrochimique, les groupements carbonyles se transforment en groupement hydroxyles suite à une réduction électrochimique. Donc l'augmentation des capacités d'adsorption après régénération électrochimique pourrait être attribuée aux modifications des fonctions de surface de la sciure de bois par réduction selon, comme par exemple : Equation IV-2:

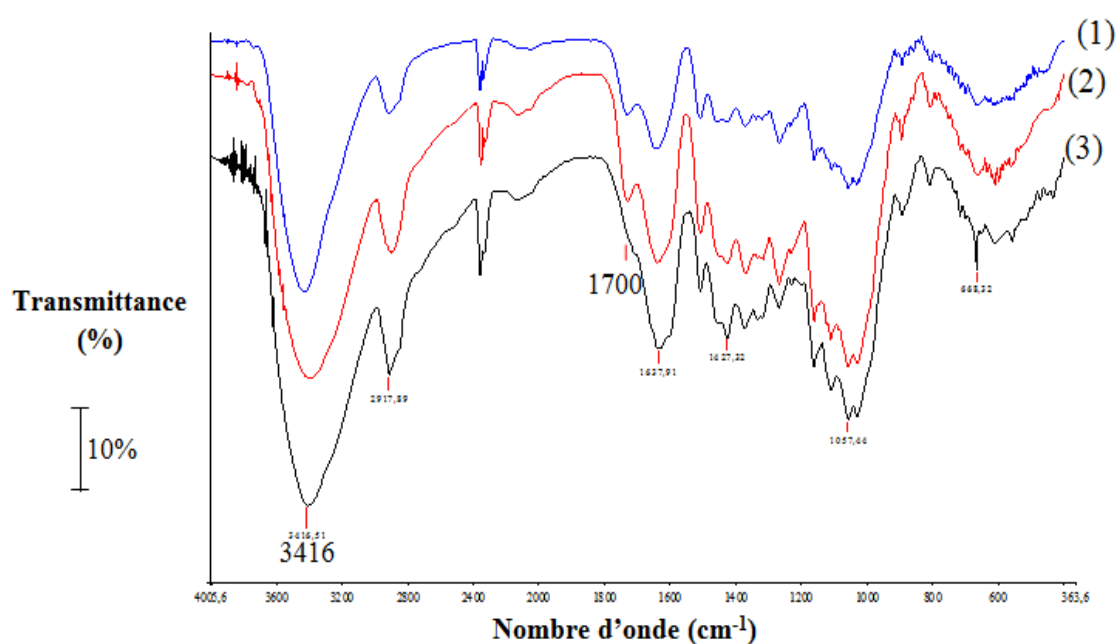


Figure IV-1 : Spectres IRTF pour trois échantillons de sciure de bois : (1) brute, (2) après la 1^{ère} régénération électrochimique, (3) après la 5^{ème} régénération électrochimique. Conditions d'électrolyse : $i=0,215 \text{ A/cm}^2$, durée d'électrolyse=616 min.

IV-3 Etude de la réduction électrochimique de la sciure de bois sous polarisation cathodique

A la lumière des résultats précédents qui suggèrent que l'augmentation de la capacité d'adsorption de la sciure de bois suite au traitement électrochimique pourrait être attribuée à une modification des caractéristiques chimiques de l'adsorbant et plus précisément à la réduction de la fonctionnalité de surface, il apparaît important d'étudier l'effet de la polarisation cathodique sur la capacité d'adsorption de la sciure de bois.

IV-3-1- Méthodologie et dispositif expérimental

Le système expérimental utilisé permet la mise en contact direct de la sciure avec la cathode tout en évitant son contact avec l'anode.

Une quantité donnée de sciure de bois est préalablement pesée puis imprégnée d'une solution de Na_2SO_4 (0,1M) pendant une durée minimale d'une heure. Ensuite, les particules de sciure de bois sont fixées à la cathode (grille de platine de surface géométrique égale à $67,5 \text{ cm}^2$) à l'aide d'un grillage et un fil, tous deux en téflon (Figure IV-2 (b)).

La contre électrode est aussi une grille de platine de diamètre plus importante que celui de la cathode et de surface géométrique égale à $103,6 \text{ cm}^2$. Le système formé par les deux électrodes est plongé dans une solution de Na_2SO_4 (0,1M). Une électrolyse est réalisée en mode galvanostatique au moyen d'une alimentation stabilisée Meteix (Figure IV-2 (a)).

Plusieurs échantillons de sciure ont ainsi été soumis à l'électrolyse sous un courant constant pendant des temps différents. Après électrolyse, la sciure est lavée avec de l'eau ultra pure puis séchée dans l'étuve à 80°C .

La capacité d'adsorption maximale du BM a été mesurée pour ces divers échantillons de sciure traités par des charges électriques différentes. L'efficacité de la polarisation cathodique, noté E_{pc} , est calculée en utilisant l'équation IV-3 :

$$E_{pc} = \frac{Q_{pc}}{Q_i} \times 100 \quad \text{Equation IV-3}$$

avec :

Q_{pc} : Quantité du BM adsorbé par gramme de sciure de bois après polarisation cathodique.

Q_i : Quantité du BM adsorbé par gramme de sciure de bois brute.

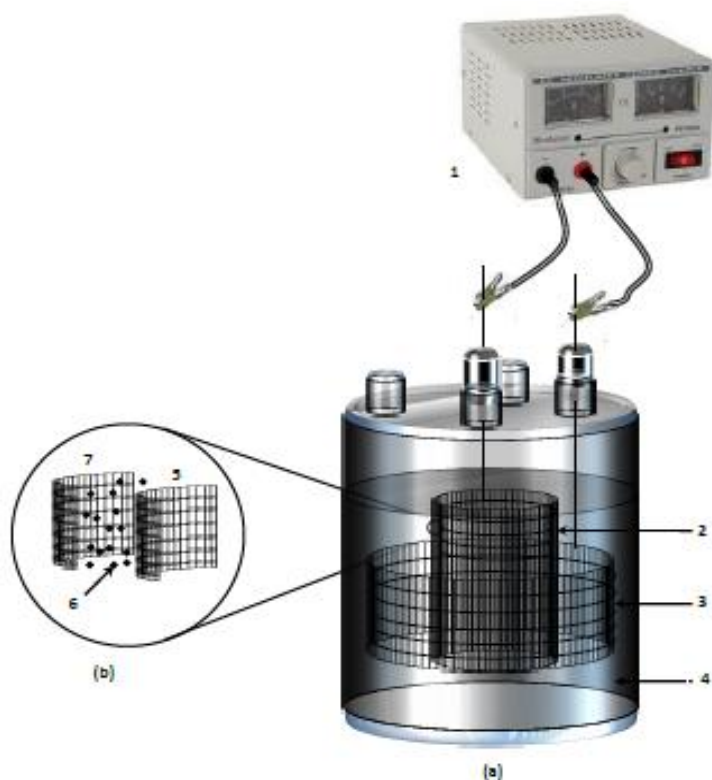


Figure IV-2 :(a) Schéma de la cellule électrochimique utilisée pour la polarisation cathodique de la sciure de bois. (b) Zoom de la cathode.

- (1) Alimentation stabilisée.
- (2) Cathode en platine.
- (3) Anode en platine.
- (4) Electrolyte support (Na_2SO_4 : 0,1 M).
- (5) Grille de platine.
- (6) Sciure de bois.
- (7) Grille en téflon perforée et inerte pour l'immobilisation de la sciure de la sciure de bois contre la cathode en platine.

IV-3-2- Effet de l'intensité du courant et du temps de traitement sur la capacité d'adsorption de la sciure de bois

La Figure IV-3 présente les valeurs de l'efficacité de la polarisation cathodique (E_{pc}) pour différentes intensités de courant et temps d'électrolyse.

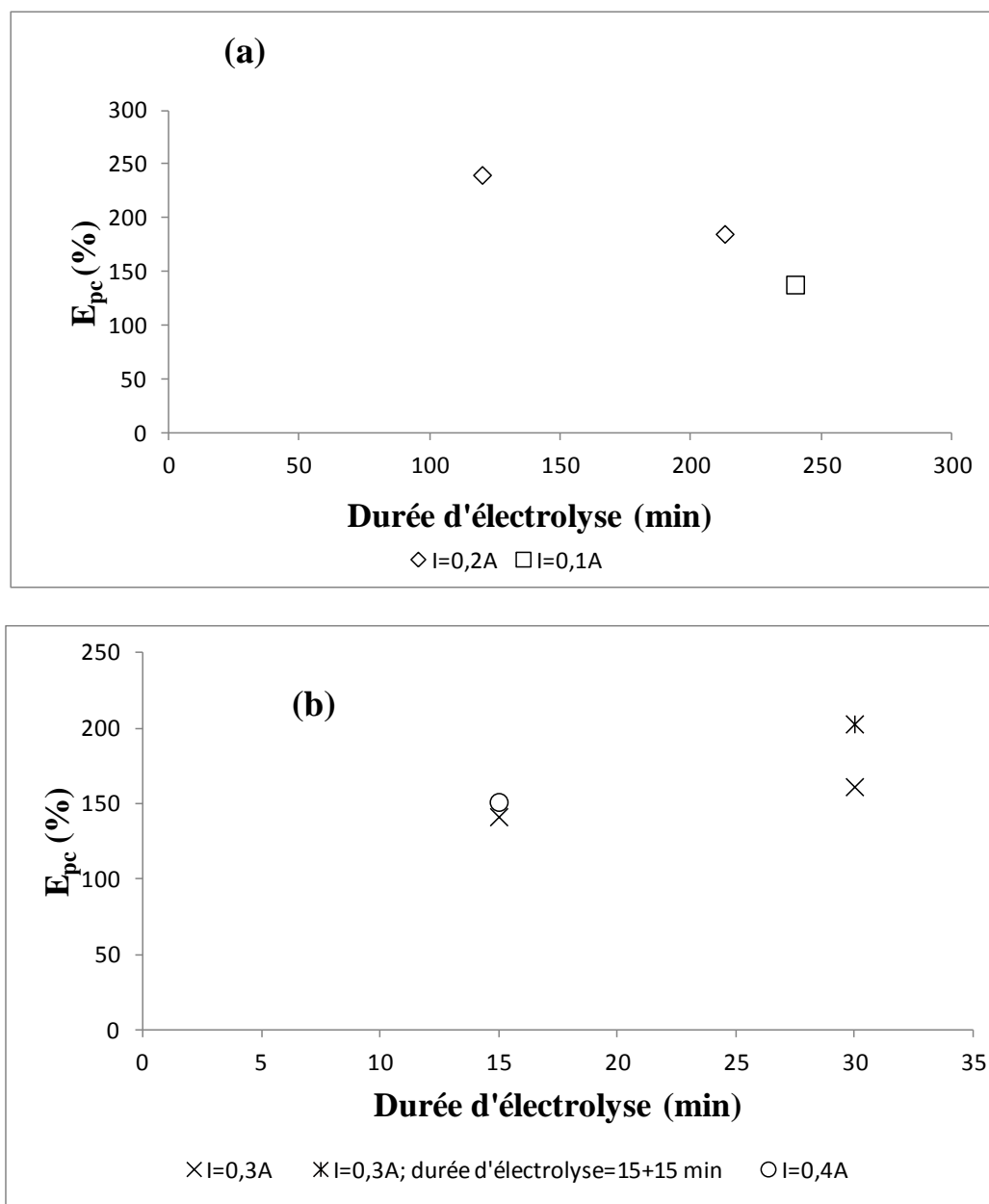


Figure IV-3 : Evolution de l'efficacité de la polarisation cathodique en fonction du temps d'électrolyse à différentes intensités de courant.

L'examen de la Figure IV-3 (a) et (b) montre que les valeurs de l'efficacité sont supérieures à 100% quels que soient l'intensité de courant et le temps d'électrolyse appliqués. Ce résultat permet de confirmer à nouveau l'hypothèse de l'activation des propriétés d'adsorption de la sciure de bois par réduction électrochimique de ses fonctions de surface.

La première série de manipulations a été réalisée avec deux intensités de courant (Figure IV-3 (a)). Les expériences effectuées à 0,2 A ont montré que l'augmentation du temps d'électrolyse entraîne une diminution de l'efficacité. En effet, en passant de deux heures à quatre heures, l'efficacité passe de 213% à 185%. On souligne par ailleurs que quelques bulles ont été observées au niveau de l'électrode (grille de platine sur laquelle la sciure est déposée), signe de production d'hydrogène accompagnée de la formation d'ions OH^- dans les porosités de la sciure de bois. On peut donc supposer que les anions hydroxyles produits par réduction de l'eau pourraient être à l'origine de la dissolution de lignine du bois (délignification) conformément aux données de la littérature [3,4]. Et donc, lorsque la durée d'électrolyse augmente, la concentration en anions hydroxyle augmente et par conséquent la dissolution de la lignine augmente ; le dispositif expérimental utilisé piège les ions OH^- produit à la cathode pour créer au sein de l'échantillon de sciure un pH basique. Un ordre de grandeur de la concentration des ions OH^- peut être déterminé à partir de la relation :

$$i = n \cdot F \cdot k [C_{\text{OH}^-}^{\text{électrode}} - C_{\text{OH}^-}^{\text{solution}}] \quad \text{Equation IV-4}$$

Rappelons que i est en A/m^2 , n : le nombre d'électrons échangés dans la réaction considérée (Equation IV-2), k : le coefficient de transfert de matière, exprimé en m/s , F : la constante de Faraday (C/mol).

En admettant que la concentration des ions OH^- en solution ($C_{\text{OH}^-}^{\text{solution}}$) est pratiquement nulle, on peut déterminer la concentration des ions OH^- à la surface de l'électrode ($C_{\text{OH}^-}^{\text{électrode}}$) pour une valeur de k prise de l'ordre de 10^{-6} m/s (convection très faible), et $I=0,2 \text{ A}$. La valeur trouvée est de l'ordre de $0,3 \text{ mol/L}$ ($\text{pH} \sim 13,5$).

Pour étudier l'influence de l'intensité du courant sur la réduction des fonctions chimiques de la sciure, une manipulation supplémentaire a été réalisée en utilisant une intensité de courant plus faible ($0,1 \text{ A}$) et en conservant la même quantité de charge de l'expérience du meilleur rendement. Le résultat obtenu (138%) est moins efficace lorsque l'intensité du courant imposée est faible. Ceci montre que le choix de l'intensité de courant a un effet majeur sur la réduction de la fonction de surface de la sciure de bois.

La Figure IV-3-a permet de conclure que la réduction des fonctions de surface appartenant à la structure de la lignine semble plus efficace lorsque l'intensité du courant imposée est plus

importante dans la gamme de courant 0,1-0,2 A. Cependant l'augmentation de la durée d'électrolyse favorise la production des anions hydroxyles qui peuvent dissocier la lignine.

Une deuxième série de manipulations a été également réalisée (Figure IV-3-b) avec des intensités de courant plus élevées (pour favoriser la réduction des fonctions chimiques de la sciure de bois) et des durées d'électrolyse plus courtes (pour réduire la durée de contact de la sciure avec les anions OH^-). Les résultats montrent que les efficacités obtenues ne peuvent pas dépasser 200%. Le meilleur rendement (202,7%) est obtenu avec une intensité de courant égale à 0,3 A et une durée d'électrolyse totale égale à 30 min, mais il est important de signaler que pour cette expérience, la sciure de bois a été remuée au terme des 15 premières minutes en vue de diversifier ses points de contact avec la cathode et de multiplier par conséquent le nombre de ses groupes carbonyles à réduire en fonctions alcool. Nous pouvons donc conclure que pendant les expériences de sa polarisation négative, la sciure de bois subit simultanément la réduction de ses fonctions carbonyles superficielles et la dissolution de sa composante ligninique par les anions hydroxyles provenant de la réduction de l'eau.

Ces résultats montrent qu'il est difficile d'optimiser l'activation électrochimique de la sciure de bois préalablement immobilisée en contact de la cathode compte tenu de la concurrence des deux phénomènes antagonistes de réduction des groupes carbonyles et de dissolution de la lignine d'une part et de la nécessité de la diversification de l'interface sciure de bois - cathode d'autre part. En conséquence le bilan des effets favorables et /ou défavorables est difficile à établir.

A priori, les meilleures conditions pour améliorer la capacité d'adsorption de la sciure de bois est d'électrolyser la sciure de bois dans une cellule batch, en suspension (c'est-à-dire les mêmes conditions que pour les régénérations électrochimiques citées au chapitre précédent). Ces conditions permettent de réduire le temps de séjour de la sciure de bois à la surface de la cathode où le pH est élevé et d'inhiber par conséquent le phénomène de dissolution de la lignine.

IV-4 Optimisation de la régénération électrochimique de la sciure de bois

L'étude préliminaire de la régénération électrochimique de la sciure de bois saturée en BM, présentée dans le Chapitre III, a montré l'importance du courant et de la durée d'électrolyse sur l'efficacité de la régénération. De plus, l'étude de la polarisation cathodique de la sciure de bois suggère que les anions hydroxyles (OH^-) formés à la cathode peuvent dégrader la lignine du bois. Face à la complexité des modifications auxquelles la lignine peut être soumise

lors de l'électrolyse, un plan d'expériences a été mis en œuvre pour optimiser les conditions expérimentales de la régénération de la sciure de bois par électrolyse.

IV-4-1- Application des plans de Doehlert

On propose d'étudier l'influence des paramètres densité du courant (U_1) et durée d'électrolyse (U_2) sur l'efficacité de la régénération de la sciure de bois (Y_1) et sur la concentration restante en solution de BM (Y_2). Un plan d'expériences de Doehlert à deux facteurs a été mis en œuvre pour modéliser ces réponses [5,6]. La particularité essentielle des plans de Doehlert est l'exploration complète d'un domaine expérimental d'intérêt par une répartition uniforme des points expérimentaux. En effet, les matrices d'expériences relatives à ces plans sont les mailles d'un réseau de points distribués uniformément dans l'espace des variables codées (X_i). Ces matrices permettent d'estimer les coefficients d'un modèle mathématique quadratique, dont l'intérêt essentiel est de pouvoir prédire, en tout point du domaine expérimental (bornes et intérieur), les valeurs de la réponse Y (Y_1 ou Y_2). Les prévisions ainsi calculées doivent être aussi proches que possible des valeurs qui seraient obtenues par expérimentation. En d'autres termes, c'est la qualité globale du modèle qui importe ici et non l'influence individuelle des facteurs.

Les niveaux expérimentaux choisis pour les deux facteurs étudiés sont présentés dans le Tableau IV-1. Le facteur densité de courant étant le facteur le plus intéressant à étudier et à affiner, il a été choisi comme étant le premier facteur (X_1) possédant le plus grand nombre de niveaux différents (5 au lieu de 3 pour X_2).

Variables	Facteurs (U_i)	Unité	Domaine de variation	
			Centre du domaine	Pas de variation
X_1	U_1 : densité de courant	A/cm ²	0,170	0,13
X_2	U_2 : Temps d'électrolyse	h	8,5	8,5

Tableau IV-1 : Domaine expérimental de la régénération électrochimique de la sciure de bois saturée en BM.

Rappelons qu'au cours de cette étude, deux réponses ont été mesurées à savoir :

- Y_1 : Efficacité de régénération de la sciure de bois, E , (en %).
- Y_2 : Concentration de BM restante dans la solution à la fin du traitement, $[BM]_{\text{restante}}$, (en mg/L).

Pour traduire la variation de la réponse expérimentale étudiée, dans le domaine expérimental choisi, le modèle mathématique, défini par l'équation IV-5, a été utilisé:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1X_2 \quad \text{Equation IV-5}$$

avec :

Y : réponse expérimentale,

b_i : estimation de l'effet principal du facteur i pour la réponse Y,

b_{ii} : estimation de l'effet carré du facteur i pour la réponse Y,

b_{ij} : estimation de l'effet d'interaction entre le facteur i et le facteur j pour la réponse Y.

Le calcul des coefficients du modèle se fait par la méthode des moindres carrées selon la formule :

$$B = (X^T X)^{-1} X^T R \quad \text{Equation IV-6}$$

où:

B : vecteur d'estimation des coefficients,

X : matrice du modèle,

X^T : matrice transposée de la matrice du modèle A,

R : vecteur des résultats expérimentaux.

Le passage des variables codées (X_i) aux variables naturelles (U_i) se fait à l'aide de la relation suivante [7] :

$$X_i = \left[\frac{U_i - U_{i,0}}{\Delta U_i} \right] \alpha \quad \text{Equation IV-7}$$

avec:

$U_{i,0} = \frac{U_{i,max} + U_{i,min}}{2}$: valeur au centre du domaine expérimental,

$\Delta U_i = \frac{U_{i,max} - U_{i,min}}{2}$: pas de variation, $U_{i,max}$ et $U_{i,min}$ sont les variables naturelles maximales et minimales, respectivement.

α : variable codée maximale pour chaque facteur X_i .

Le nombre d'expériences pour une matrice de Doehlert pour un nombre de facteurs k est donné par : $N = k^2 + k + 1$, ainsi la matrice de Doehlert pour 2 facteurs est formée de 7 expériences reportées dans le Tableau IV-2.

N° expérience	Matrice d'expérience		Plan d'expérimentation		Résultats	
	X ₁	X ₂	U ₁ (A/cm ²)	U ₂ (h)	E(%)	[BM] _{restante} (mg/L)
1	1,000	0,000	0,300	8,500	228,7	0
2	-1,000	0,000	0,040	8,500	77,8	4,9
3	0,500	0,866	0,240	15,860	237,6	0
4	-0,500	-0,866	0,110	1,140	70,5	6,5
5	0,500	-0,866	0,240	1,140	91,7	0,4
6	-0,500	0,866	0,110	15,860	119	0
7	0,000	0,00	0,170	8,500	143,1	0

Tableau IV-2 : Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux.

Dans les deux dernières colonnes du Tableau IV-2, figurent les valeurs des réponses. Pour chaque réponse Y, une équation de surface de réponse du 2nd degré est obtenue. Les coefficients du modèle quadratique (Equation IV-5) sont calculés par la méthode des moindres carrés à l'aide du logiciel NEMRODW.

$$E(\%) = 171,619 + 62,156 X_1 + 65,825 X_2 - 36,386 X_1^2 - 34,422 X_2^2 + 49,569 X_1 X_2 \quad \text{Equation IV-8}$$

$$[BM]_{restante} = 0,046 - 2,182 X_1 - 1,947 X_2 + 2,096 X_1^2 + 1,532 X_2^2 + 3,040 X_1 X_2 \quad \text{Equation IV-9}$$

Comme première observation, les valeurs des effets principaux confirment les deux points suivants :

- La densité de courant est très importante pour l'efficacité de régénération de la sciure de bois. Son effet positif signifie que toute augmentation de la densité de courant augmente l'efficacité de la régénération de la sciure de bois dans le domaine expérimental étudié. Cependant pour la disparition du BM, la densité de courant a un effet moins faible. Son effet négatif signifie que l'augmentation de la densité de courant entraîne une diminution de la concentration du BM dans la solution.
- Le temps d'électrolyse est aussi très important pour la régénération de la sciure de bois. L'augmentation du temps d'électrolyse favorise l'augmentation de l'efficacité de la régénération de la sciure et par suite son activation. L'augmentation du temps d'électrolyse favorise la disparition du polluant.

IV-4-2- Analyse de la variance

Avant d'exploiter le modèle ajusté, il est important de le valider [6]. Au cours de cette étude, la méthode utilisée est la validation par les points tests. Cette méthode consiste à réaliser des expériences supplémentaires en des points situés à l'intérieur du domaine de l'étude, et à comparer les valeurs mesurées à celles calculées à partir du modèle (Annexe 3). Dans ce travail, dix expériences supplémentaires ont été ajoutées (expériences du chapitre III).

L'analyse de la variance des deux réponses (Tableaux IV-3 et IV-4 montre que la régression est significative avec un niveau de confiance à 99,9 % validant ainsi le modèle.

Source de variation	Somme des carrées	Degrés de liberté	Carrée moyen	F	P-value
Régression	4,85270E+0004	5	9,70540E+0003	10,5332	0,0665***
Résidus	1,01355E+0004	11	9,21415E+0002		
Total	5,86626E+0004	16			

Tableau IV-3 : Analyse de la variance de la réponse : efficacité de régénération de la sciure de bois.

Source de variation	Somme des carrées (SS)	Degrés de liberté (ddl)	Carrée moyen	F	P-value
Régression	79,9161	5	15,9832	35,0286	<0,01***
Résidus	5,0192	11	0,4563		
Total	84,9353	16			

Tableau IV-4 : Analyse de la variance de la réponse : concentration restante de BM.

Avec :

Carré moyen= SS/ddl,

F : test de Fisher,

P-Value : probabilité en faveur de l'hypothèse nulle,

*** : Signification de

IV-4-3- Exploitation du modèle

Les surfaces isoréponses dans l'espace défini par l'ensemble des variables sont données aux Figures IV-4 et IV-5. Les points numérotés représentent l'ensemble des expériences prévues par le plan d'expérimentation (Tableau IV-2). Les autres points sont les points tests ajoutés. L'augmentation du temps d'électrolyse favorise l'augmentation de l'efficacité de régénération. Une électrolyse autour du centre de domaine permet d'obtenir une efficacité supérieure à 100% (Figure IV-4).

La Figure IV-5 montre que l'augmentation de la densité de courant et/ou le temps d'électrolyse favorise la disparition du BM. C'est encore une électrolyse au voisinage du centre de domaine (densité de courant=0,17 A/cm², durée d'électrolyse=8,5 h) conduit à obtenir une concentration nulle en BM. Pour s'assurer que la minéralisation complète du colorant est atteinte dans les conditions choisis, une mesure du carbone organique total à la fin du traitement a été effectuée. Le taux d'abattement du carbone organique total atteint 81%. Dans ces conditions, 20% de la matière organique restante est sous forme d'acides carboxyliques biodégradables [8].

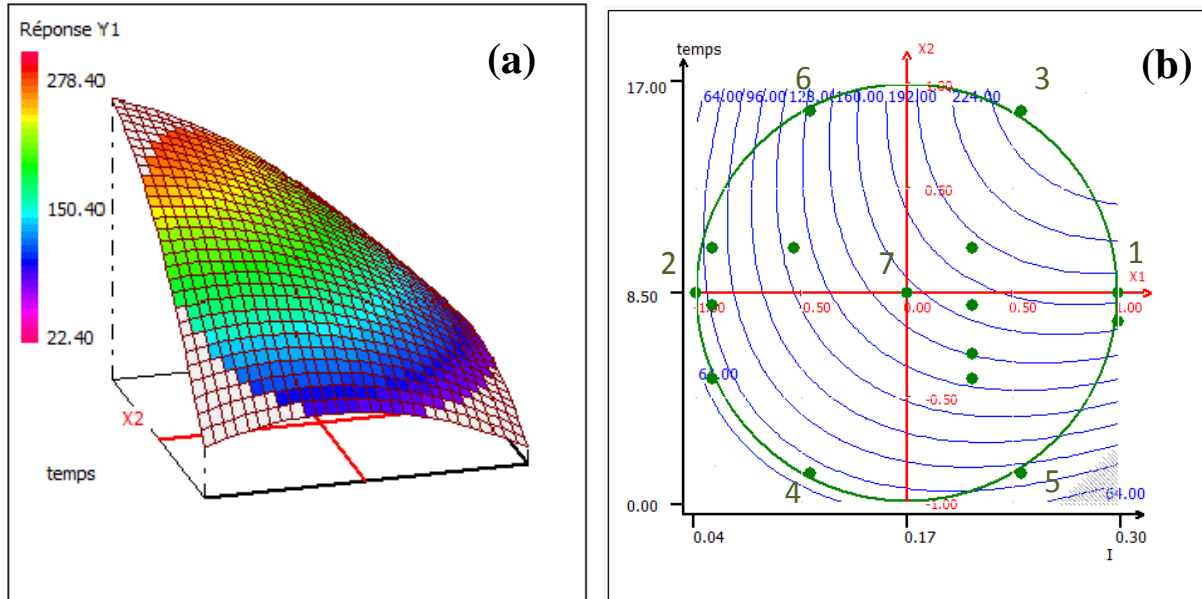


Figure IV-4: (a) Variation de l'efficacité de régénération de la sciure de bois en fonction de la densité de courant et du temps d'électrolyse. (b) Courbes d'isoréponses de l'efficacité de régénération dans le plan (I, temps). Les points numérotés correspondent aux points du plan d'expérimentation, les autres points sont les points tests

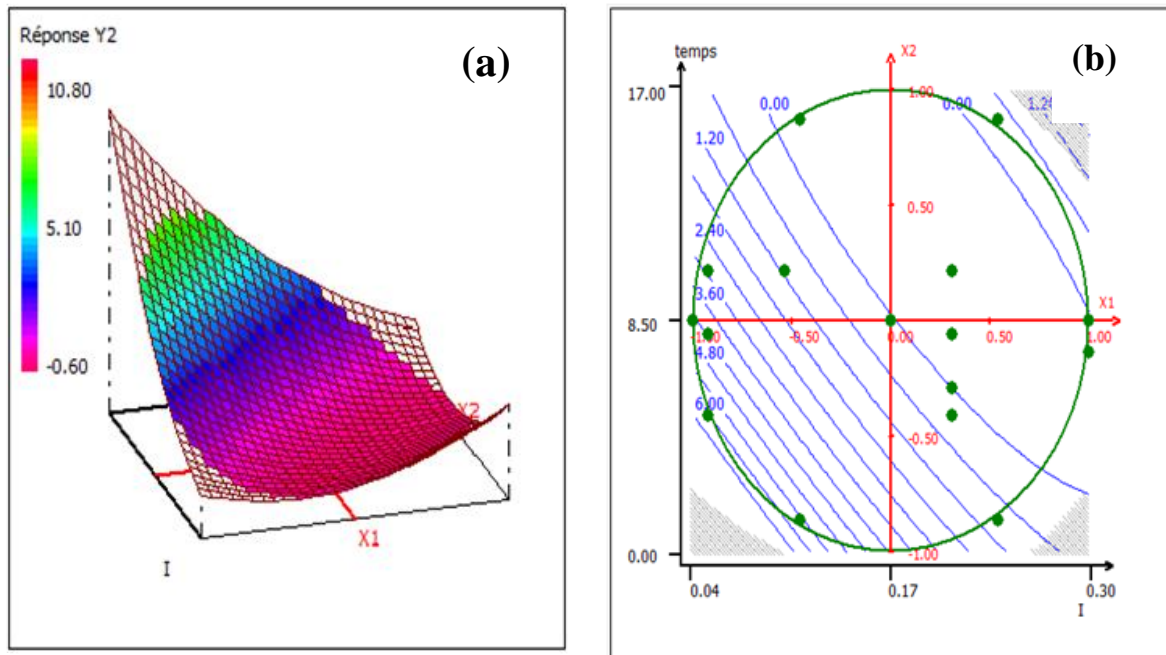


Figure IV-5 : (a) Variation de la concentration du BM en fonction de la densité de courant et du temps d'électrolyse. (b) Courbes d'isoréponses de la concentration restante de BM dans le plan (I, temps).

L'objectif assigné à cette étude était de déterminer les valeurs des paramètres expérimentaux permettant d'obtenir une efficacité de régénération supérieure à 100% (zone bleue de la Figure IV-6-a) et une concentration nulle en BM (zone violette de la Figure IV-6-b).

La partie hachurée de la Figure IV-6-c, obtenue par la superposition des deux courbes d'isorréponses, représente la zone optimale dans le domaine d'étude. Toutefois, il est à signaler qu'avant d'effectuer une électrolyse dans le domaine choisi, il est primordial de s'assurer que la minéralisation totale du BM ou la disparition des intermédiaires toxiques et non-biodégradable est atteinte.

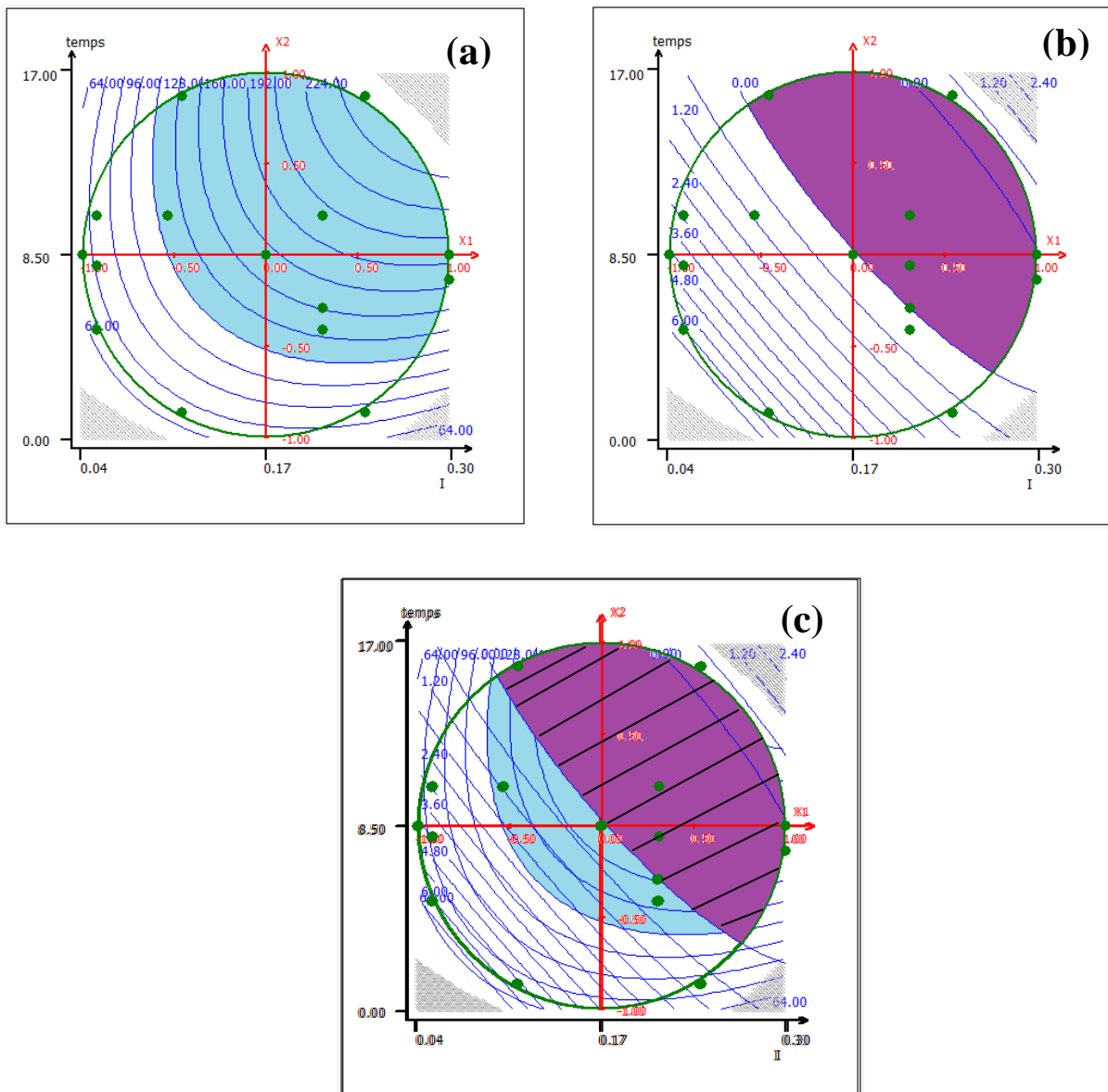


Figure IV-6 : Choix des conditions optimales (a) Courbes d'isorréponses de l'efficacité de régénération de la sciure. (b) Courbes d'isorréponses de la concentration restante de BM. (c) Superposition des deux courbes d'isorréponses.

En conclusion, l'étude de l'optimisation de la régénération électrochimique de la sciure de bois par l'utilisation d'un plan d'expériences a montré que l'activation des propriétés d'adsorption de la sciure de bois est très dépendante de la durée d'électrolyse et surtout de l'intensité de courant : plus le courant imposé est important, plus la valeur de l'efficacité de régénération est élevée. A priori, le phénomène de la dissolution de la lignine, par l'action des anions OH^- , démontré lors de l'étude de la polarisation cathodique n'a pas été observé dans ces conditions d'électrolyse.

Il est à signaler que toute l'étude de la régénération électrochimique a été réalisée avec une cathode en grille de platine usagée qui présente quelques déchirures (cathode 1). En vue d'étudier l'influence des caractéristiques géométrique de la cathode, des essais de régénération électrochimique de sciure de bois saturée en BM ont été réalisés dans des conditions identiques qu'auparavant mais en utilisant une nouvelle cathode en grille de platine toute neuve (cathode 2). Les résultats trouvés sont comparés à ceux trouvés précédemment (Figure IV-7).

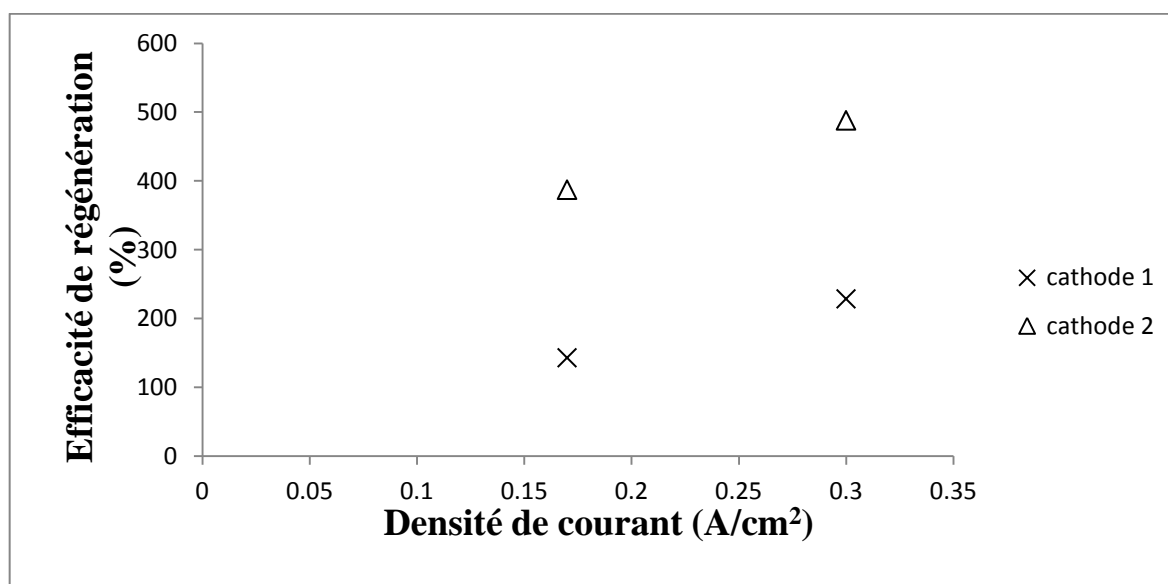


Figure IV-7 : Comparaison des efficacités de régénérations de sciure de bois obtenue avec la cathode usagée (cathode 1) et la nouvelle cathode (cathode 2). $m_{\text{adsorbant}}=1$ g, $V_{\text{Na}_2\text{SO}_4}=200$ mL, durée d'électrolyse=8,5 h, anode : DDB ($S=7$ cm^2).

Bien que les caractéristiques géométriques des deux cathodes soient légèrement différentes, les efficacités obtenues avec la nouvelle électrode (cathode 2) sont beaucoup plus importantes que celles obtenues précédemment avec la cathode 1. L'efficacité de régénération peut atteindre 488% en utilisant la nouvelle électrode (cathode 2) pour une densité de courant de $0,3$ A/cm^2 . Cette valeur est proche de celle obtenue après 4 cycles d'adsorption et

régénération (418%) en utilisant l'ancienne cathode (paragraphe III-6-4 du Chapitre III). Il apparaît que le mode de contact entre la sciure de bois et la cathode dépend fortement de la configuration géométrique de la cathode ; l'électrode usagée présentant des déchirures, le contact électrique se faisant moins bien, l'activation de la sciure de bois est réalisée partiellement.

IV-5 Etude de la faisabilité de la régénération électrochimique dans un faible volume

Après avoir étudié la faisabilité du couplage adsorption-dégradation électrochimique et optimisé les paramètres influençant l'efficacité du couplage, il apparaît donc intéressant de tester la dégradation électrochimique des polluants préalablement adsorbés dans un faible volume de solution électrolytique dans le but de concentrer d'avantage le polluant dans la solution et minimiser la limitation du processus d'électrode par le transfert de matière. Ce système permet une estimation de la performance du procédé avant le passage à la conception d'un dispositif permettant de traiter des volumes importants d'effluents.

Ces expériences ont été réalisées avec 2 g de sciure de bois et un volume de 40 mL de Na_2SO_4 , ce qui permet d'obtenir une solution 10 fois plus concentrée ($[\text{BM}]_{\text{totale}}=1000 \text{ mg/g}$) que celle obtenue précédemment ($[\text{BM}]_{\text{totale}}=100 \text{ mg/g}$) .

Le Tableau IV-5 illustre une comparaison des conditions expérimentales employées pour l'étude de la régénération de la sciure de bois dans les études précédentes ($V=200 \text{ mL}$) et celles effectuées avec un volume plus faible.

Paramètres	Anciennes conditions expérimentales	Nouvelles conditions expérimentales
Masse de la sciure de bois saturée (g)	1 g	2 g
Volume de l'électrolyte (Na ₂ SO ₄ (0,1M)) (ml)	200 ml	40 ml
Anode	DDB de surface active 7 cm ²	DDB de surface active 3 cm ²
Cathode	Grille en platine de surface 67,5 cm ²	Grille en platine de surface 7,85 cm ²
(S _{cathode} /V _{solution}) (cm ⁻¹)	0,3	0,2

Tableau IV-5 : Conditions expérimentales des régénérations électrochimiques de la sciure de bois, saturée en BM, effectuées dans le faible et le grand volume de solution électrolytique.

La Figure IV-8 présente les efficacités de régénération obtenues pour une densité de courant de 0,215 A/cm² et à deux durées différentes d'électrolyse. Les valeurs de l'efficacité de régénération obtenues sont supérieures à 100%. Notons que la disparition du BM à 4 et 7 h d'électrolyse est de 99,6 et 99,9%, respectivement.

L'augmentation du temps d'électrolyse est accompagnée par une plus grande efficacité de régénération. Cela est dû à la disparition du BM par oxydation et surtout à l'activation de la sciure de bois par réduction de ses fonctions de surface. Les résultats trouvés sont similaires à ceux trouvés dans le cas des électrolyses réalisées dans un grand volume de solution électrolytique.

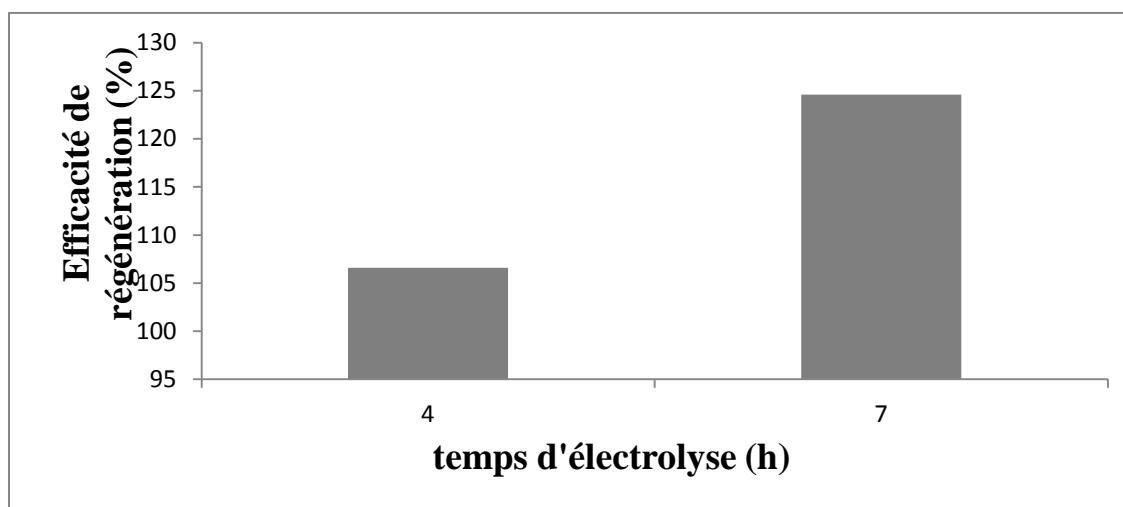


Figure IV-8 : Efficacité de régénération de la sciure de bois obtenue dans un faible volume de solution à différents temps d'électrolyse. $m_{\text{adsorbant}}=2$ g, $V_{\text{Na}_2\text{SO}_4(0,1\text{M})}=40$ mL $i=0,215$ A/cm², Anode : DDB (S=3cm²), cathode : grille de platine (S= 7,85 cm²).

IV-6 Proposition d'un montage de couplage

L'objectif de cette dernière partie est de proposer un dispositif de couplage de deux procédés, adsorption et oxydation électrochimique, permettant de traiter des volumes importants d'eaux polluées par des produits organiques à de faibles concentrations. La Figure IV-9 représente une proposition du montage.

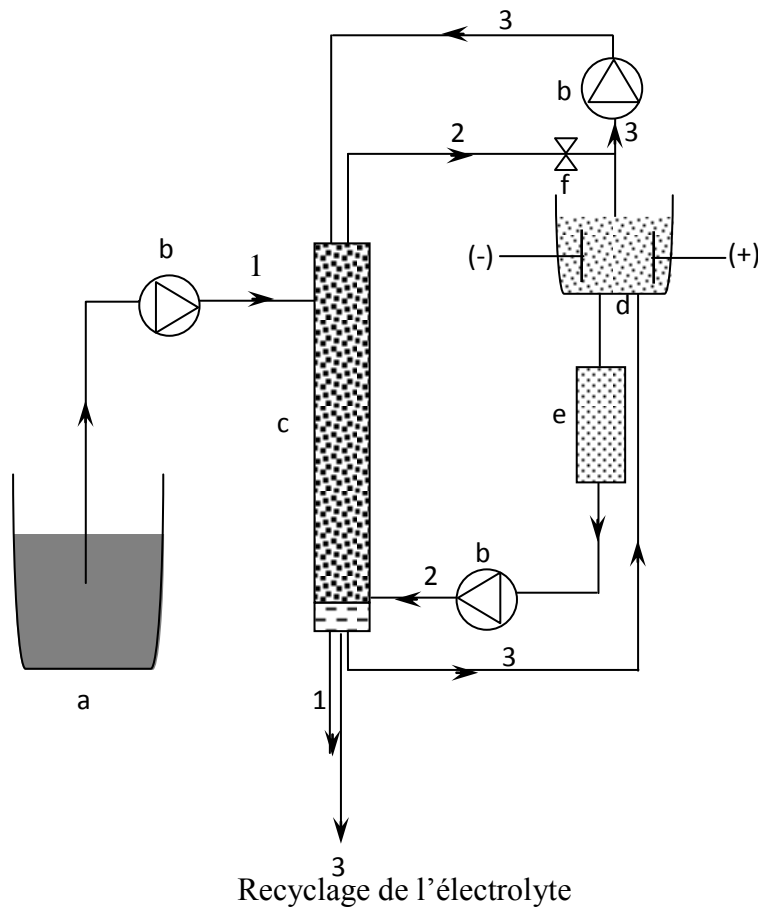


Figure IV-9 : Schéma du montage couplant l'adsorption et la régénération électrochimique.

- (a) Réservoir contenant la solution de polluant à faible concentration.
 - (b) Pompes.
 - (c) Colonne d'adsorption.
 - (d) Cellule électrochimique.
 - (e) Réservoir d'électrolyte.
 - (f) Vanne.
- (1) 1^{er} circuit, (2) 2^{ème} circuit, (3) 3^{ème} circuit.

Le montage est constitué essentiellement d'une colonne d'adsorption comportant de la laine de verre à sa base et remplie d'une masse donnée d'adsorbant (sciure de bois) et d'une cellule électrochimique pour réaliser la régénération électrochimique de la sciure de bois saturée en polluant dans un faible volume de solution électrolytique. Le fonctionnement du procédé peut se faire en trois phases : (1) adsorption (circuit 1) : l'eau polluée qui sort du réservoir traverse la colonne d'adsorption contenant la sciure de bois. Lorsque le lit de la sciure de bois commence à se saturer, que la concentration de sortie atteint la valeur limite de rejet, l'alimentation en solution à traiter est arrêtée et une deuxième phase débute. (2) fluidisation (circuit 2) : l'électrolyte situé dans le réservoir (e) traverse la colonne de bas vers le haut, à l'aide d'une pompe, avec une pression suffisante pour disperser la sciure de bois et la déplacer dans la cellule électrochimique pour la régénération électrochimique de la sciure de bois. (3) retour de la sciure pour une nouvelle adsorption : à la fin de chaque électrolyse, le circuit 2 est fermé par la vanne (f) puis on fait circuler le mélange (sciure de bois + électrolyte) contenu dans la cellule électrochimique à travers le circuit 3 : la sciure de bois est alors piégée dans la colonne pour une nouvelle adsorption et l'électrolyte traverse la colonne pour son recyclage. L'intérêt de procédé est évident car un grand volume d'eau peut être traité dans un premier temps par adsorption sur la sciure de bois. La régénération électrochimique de l'adsorbant est ensuite envisagée en utilisant un faible volume d'électrolyte. De plus, ce procédé ne se limite pas à un simple déplacement de la pollution puisque le couplage électrochimique dégrade partiellement ou totalement le polluant.

IV-7 Conclusion

Dans ce chapitre, une modification des propriétés d'adsorption de la sciure de bois par électrochimie a pu être mise en évidence. La caractérisation de la fonctionnalité de surface de la sciure de bois a été réalisée par IRTF, les résultats des analyses ont suggéré qu'au cours du traitement électrochimique, les groupements carbonyles sont réduits en groupements hydroxyles. La polarisation cathodique de la sciure de bois a été ensuite étudiée, les résultats trouvés ont permis de confirmer que la réduction des fonctions chimiques de surface de la sciure de bois est à l'origine de l'activation de ses propriétés d'adsorption. Cependant, la décomposition électrochimique de l'eau en anions hydroxyles peut intervenir dans la dissolution de la lignine et endommager les capacités d'adsorption de la sciure.

C'est dans ce cadre que les conditions opératoires de régénération de la sciure de bois ont été également optimisées par l'utilisation d'un plan expérimental de Doehlert. Pour améliorer le

procédé, la faisabilité de la régénération de la sciure de bois dans un faible volume de solution électrolytique, a été aussi démontrée. Finalement, une proposition d'un montage couplant l'adsorption et la régénération électrochimique est donnée.

IV-8 Références bibliographiques

- [1] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao, Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon* (1999), 37, 1379–1389.
- [2] S. Biniak, M. Pakuła, W. Darlewski, A. Swiatkowski, P. Kula, Powdered activated carbon and carbon paste electrodes: comparison of electrochemical behavior, *Journal of Applied Electrochemistry* (2009), 39, 593-600.
- [3] O. Hamdaoui, Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick, *Journal of Hazardous Materials* (2006), B135, 264–273.
- [4] T. Javor, W. Buchberger, I. Tanzos, Determination of lignin degradation compounds in different wood digestion solutions by capillary electrophoresis, *Mikrochimica Acta* (2000), 135, 45-53.
- [5] D.H. Doehlert, Uniform Shell Designs, *Applied Statistics* (1970), 19, 231-239.
- [6] A. Kamoun, M.M. Chaabouni, H.F. Ayedi, Plans d'expériences et traitements de surfaces- Méthodologie des surfaces de réponses (MSR), *Techniques de l'Ingénieur* (2011), M-1 429.
- [7] S.L.C. Ferreira, W.N.L. Dos Santos, C.M. Quintella, B.B. Neto, J.M. Bosque-Sendra, Doehlert matrix: chemometric tool for analytical chemistry-review, *Talanta* (2004), 63, 1061–1067.
- [8] S. Hammami, N. Oturan, N. Bellakhal, M. Dachraoui, M. A. Oturan, Oxidative degradation of direct orange 61 by electro-Fenton process using a carbon felt electrode: Application of the experimental design methodology, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2007), 610, 75–84.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a pour objectif l'étude de la dégradation des polluants organiques présents à faible concentration dans des effluents industriels par couplage adsorption-oxydation électrochimique. Les composés modèles étudiés sont le phénol et le BM. Le procédé consiste à concentrer le polluant par adsorption puis à régénérer l'adsorbant par couplage de la désorption à l'oxydation électrochimique sur une anode de diamant dopé au bore (DDB).

Une première partie a été consacrée à la comparaison des performances de divers adsorbants pour l'élimination du phénol et du BM par le couplage des deux techniques. Cette partie vise à sélectionner le matériau adsorbant convenable pour la mise au point des étapes de séparation et dégradation électrochimique sur une électrode en DDB. Les adsorbants utilisés sont un charbon actif Merck dont la régénération était considérée comme difficile, un graphite Nyex® dont la régénération électrochimique avait déjà été testée, et une sciure de bois dont la régénération assistée par électrochimie ne semble pas avoir été étudiée auparavant. L'étude de l'adsorption des composés modèles a été développée sur les trois adsorbants par des mesures de cinétiques d'adsorption puis par l'établissement des isothermes d'équilibre d'adsorption. L'étude des cinétiques d'adsorption montre que les vitesses d'adsorption des molécules organiques sur la sciure de bois et le Nyex® sont plus rapides que sur le charbon actif. Ce résultat provient de la structure poreuse du charbon actif. Les résultats de la modélisation des cinétiques d'adsorption montrent que le modèle de pseudo-second ordre donne une bonne description de la cinétique d'adsorption. Les isothermes d'adsorption sont toutes conformes au modèle de Langmuir. Le charbon actif a une très bonne capacité d'adsorption, très supérieure à celle de la sciure de bois et du Nyex® en raison d'une surface spécifique plus grande. En effet, dans le cas du phénol, la capacité d'adsorption du charbon actif est 18 fois supérieure à celle de la sciure de bois et environ 1665 fois supérieure à celle du Nyex®. Dans le cas du BM, la capacité d'adsorption du charbon actif est 12,7 fois supérieure à celle de la sciure de bois et 137 fois supérieure à celle du Nyex®. A titre comparatif, les capacités d'adsorption du Nyex® et de la sciure de bois sont inversement proportionnelles à leurs surfaces spécifiques. Ce résultat montre qu'il n'y a pas un simple rapport entre la capacité d'adsorption et la surface spécifique mais qu'il faut aussi tenir compte de la chimie de surface des adsorbants.

L'étude de la désorption a suggéré que l'adsorption sur charbon actif semble présenter un caractère irréversible ; les molécules du phénol et du BM sont fortement adsorbées par

chimiosorption. Dans le cas de la sciure de bois, une bonne partie des polluants est faiblement adsorbée et par suite leur désorption est aisée. L'étude cinétique expérimentale de la désorption des molécules organiques de la sciure de bois a permis de conclure qu'une partie des polluants (30 et 50%) se désorbe rapidement puis le reste se désorbe plus lentement avec une vitesse de 2 à 4000 fois plus lente. Une loi cinétique faisant intervenir deux termes du 1^{er} ordre correspondant respectivement à une cinétique lente et à une cinétique rapide permet de représenter correctement la quantité du polluant désorbée au cours du temps. Cette première partie a été finalisée par l'étude de la régénération des adsorbants par couplage adsorption, désorption et dégradation électrochimique. Les résultats obtenus montrent que le charbon actif, dont la capacité d'adsorption est la plus élevée (par unité de masse), est en fait le moins efficace en termes de régénération. Les faibles efficacités trouvées sont attribuées à la faible réversibilité de l'adsorption. De plus, dans le cas du phénol, son électropolymérisation à la surface du charbon actif sous polarisation anodique constitue une deuxième cause de la limitation de sa régénération. Seule la sciure de bois peut être régénérée en totalité. La comparaison de l'évolution de la concentration du polluant organique (phénol ou BM) en présence et en absence de la sciure de bois indique qu'une bonne partie du polluant adsorbé sur la sciure de bois a été désorbée pendant l'électrolyse. Cette comparaison a permis de rendre possible une modélisation de la dégradation des polluants organiques sur l'électrode de DDB en présence de la sciure de bois. En se basant sur deux modèles cinétiques simples respectivement pour la désorption du polluant de la sciure de bois et son oxydation à l'anode, la variation instantanée de la concentration en phénol et en BM au cours d'une électrolyse en présence de la sciure de bois a été déterminée. Les résultats obtenus confirment qu'au cours de l'électrolyse, la disparition du polluant préalablement adsorbé est due au couplage de sa désorption de la sciure de bois puis de son oxydation électrochimique sur l'anode de DDB. De plus, ce travail a mis en évidence dans le cas des deux molécules étudiées que le traitement par polarisation conduit à l'activation de la sciure de bois. A notre connaissance cette activation ne semble pas avoir été décrite auparavant. Les meilleurs résultats de l'activation sont obtenus avec le BM. En effet, cette activation a permis d'augmenter la capacité d'adsorption de la sciure de bois d'un facteur de l'ordre de quatre dans le cas du BM et seulement 1,3 dans le cas du phénol.

La deuxième partie a été consacrée à l'étude de l'activation de la sciure de bois en vue de comprendre l'origine des modifications physico-chimiques de celle-ci lors de la polarisation. Dans ce but, la caractérisation des fonctionnalités de surface de la sciure de bois

a été réalisée par IRTF. Les résultats des analyses suggèrent qu'au cours du traitement électrochimique, les groupements carbonyles sont réduits en groupements hydroxyles. L'effet de la polarisation cathodique de la sciure de bois, par contact direct de l'adsorbant sur la cathode, a été ensuite étudié. Les résultats trouvés ont permis de confirmer que la réduction des fonctions chimiques de surface de la sciure de bois est à l'origine de l'activation de ses propriétés d'adsorption. Par ailleurs, la réduction cathodique de l'eau libère les anions hydroxyles qui augmentent localement le pH provoquant l'hydrolyse de la lignine. Ainsi, les meilleures conditions d'amélioration de la capacité d'adsorption de la sciure de bois résultent de son électroréduction en suspension dans une cellule batch. Ces conditions permettent d'éviter la prolongation du contact des particules de sciure de bois avec la surface de la cathode lieu de production des anions hydroxyles.

Les conditions opératoires de la régénération électrochimique de la sciure de bois saturée en BM ont été alors optimisées dans une cellule batch. L'application de la méthodologie de recherche expérimentale, moyennant les matrices de Doehlert, a permis de montrer que l'activation du pouvoir d'adsorption de la sciure de bois est très dépendante de la durée d'électrolyse et de l'intensité de courant.

Finalement, une proposition d'un montage couplant l'adsorption et la régénération électrochimique permettant de traiter des volumes importants d'effluents est donnée.

L'ensemble des résultats relevés lors de cette étude montre que le procédé issu du couplage adsorption /oxydation électrochimique est prometteur pour la détoxification des eaux polluées par des produits organiques présents en faible concentration.

Au terme de ces travaux, il importe de tester l'application de ce procédé couplant l'adsorption et la régénération électrochimique avec des effluents réels et d'évaluer son aspect technico-économique. Dans ce contexte, il serait intéressant d'améliorer les performances et optimiser les conditions expérimentales :

- (i) Avec une meilleure gestion du courant en adaptant la valeur du courant électrique au cours des électrolyses afin d'éviter la décroissance de l'efficacité suite à la disparition progressive du polluant.
- (ii) En augmentant la porosité de la sciure en le soumettant (avant toute adsorption) à un traitement thermique à différentes températures : l'objectif d'améliorer sa surface spécifique tout en conservant la réversibilité.

Du point de vue plus fondamental, il serait intéressant d'étudier la compétition de plusieurs composés organiques susceptibles d'être présents dans un effluent réel sur leurs capacités à être adsorbés, desorbés et oxydés.

ANNEXES

ANNEXES

Annexe 1 : Chromatogrammes de solutions au cours de l'électrolyse

Les analyses par HPLC des échantillons prélevés au cours de l'électrolyse galvanostatique d'une solution de phénol sous $0,215 \text{ A/cm}^2$ sur une électrode de DDB en présence du charbon actif montrent plusieurs pics. On rappelle les temps de rétention des composés identifiés : 1,6 min pour l'acide oxalique, 2,3 min pour l'acide formique, 3 min pour l'acide maléique, 7,9 min pour la p-benzoquinone et 14,2 min pour le phénol.

Deux chromatogrammes obtenus au cours et à la fin de l'électrolyse sont données dans les Figures 1 et 2, respectivement.

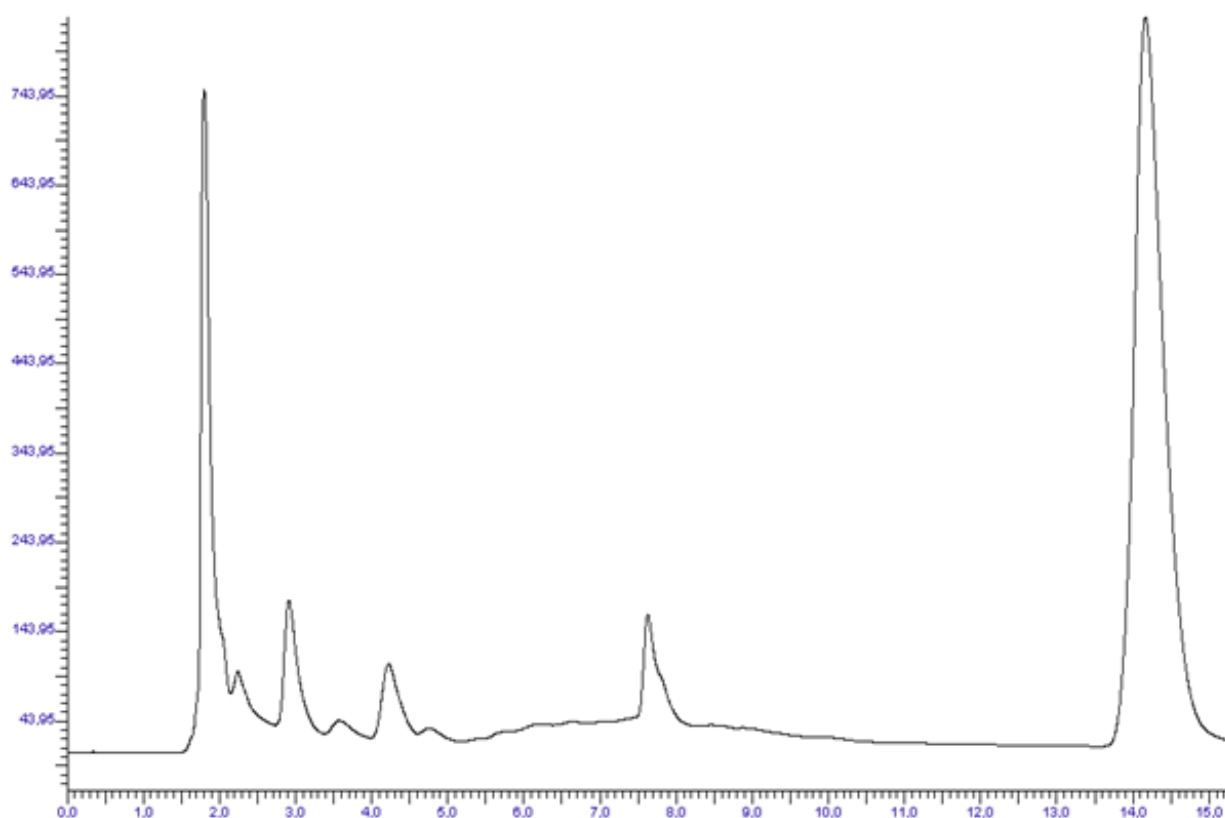


Figure 1 : Chromatogramme d'une solution de phénol en présence du charbon actif après 3 h d'électrolyse. Conditions : Anode : DDB, $i=0,215 \text{ A/cm}^2$, $V=100 \text{ mL}$, $T=30^\circ\text{C}$, $m_{\text{adsorbant}}=2 \text{ g}$ de charbon actif préalablement saturé en phénol.

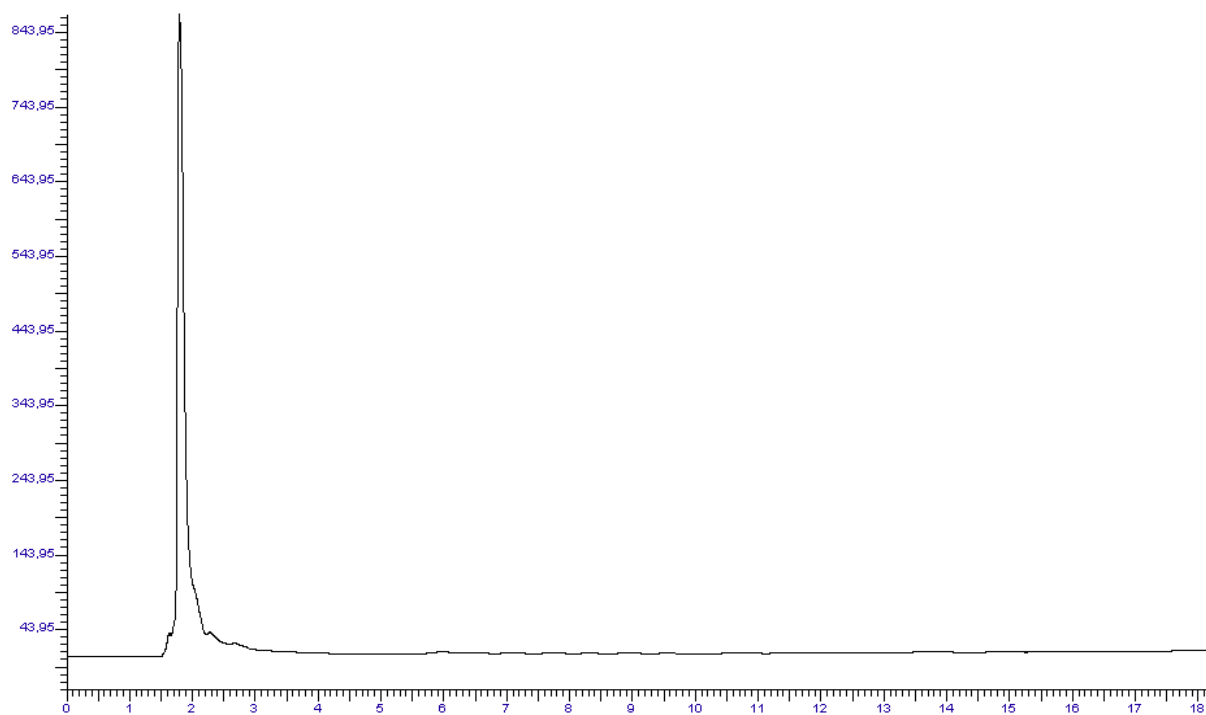


Figure 2 : Chromatogramme d'une solution de phénol en présence du charbon actif après 6 h d'électrolyse. Conditions : Anode : DDB, $i=0,215 \text{ A/cm}^2$, $V=100 \text{ mL}$, $T=30^\circ\text{C}$, $m_{\text{adsorbant}}=2 \text{ g}$ de charbon actif préalablement saturé en phénol.

Annexe 2 : Consommation énergétique

Cette partie vise à donner une estimation de la consommation énergétique pour dépolluer une solution. Pour un réacteur électrochimique, fonctionnant en mode galvanostatique, l'énergie d'électrolyse est donnée par l'équation suivante :

$$E = \int_t u(t).I dt \quad \text{Equation II-1}$$

la tension aux bornes de la cellule $U(t)$ est donnée par la somme des termes : $U = U^0 + \eta_A + |\eta_c| + \sum RI$. Où, U^0 est la différence de potentiel à courant nul, η_A et η_c sont respectivement les surtensions anodique et cathodique et $\sum (RI)$ représente essentiellement les contributions des composantes de la chute ohmique à travers les éléments constitués par les conducteurs ioniques entre les électrodes. Pour un réacteur sans séparateur, la chute ohmique ne comporte qu'un seul terme dû à la résistance R de l'électrolyte (RI). La variation de la tension aux bornes de la cellule résulte principalement de la variation de la chute ohmique de la solution en raison de la modification de sa composition. Comme cette variation est généralement faible (environ 10%), une valeur moyenne de la tension de cellule peut être utilisée pour évaluer la consommation d'énergie.

Le calcul d'énergie est réalisé pour une cellule traitant par exemple 1 m^3 de solution et ayant un rapport surface de l'anode (S) / volume de solution (V) égale à 1 m^{-1} . Pour une anode en DDB et pour deux densités de courant appliquées, la ddp aux bornes peut être calculée en estimant les différents termes la composant. Le calcul d'énergie a été ensuite effectué pour différents valeurs de la conversion en DCO (en se basant sur l'Equation II-2) et pour deux régimes d'électrolyse à courant contrôlé : (i) en imposant $i = i_{\text{lim}}^0$ durant toute l'électrolyse et (ii) en faisant varier la densité de telle façon que $i = i_{\text{lim}}(t)$.

$$[DCO]_t = [DCO]_0 \exp\left(-\frac{S}{V} \cdot k \cdot t\right) \quad \text{Equation II-2}$$

Un ordre de grandeur de l'énergie de l'électrolyte en fonction de la conversion de la DCO a été déterminé par Savall [1] pour les deux densités de courants et donnée par la Figure suivante dans le cas d'un polluant organique du type ($C_xH_yO_z$). L'examen des deux courbes montre que l'énergie consommée augmente avec la conversion du DCO pour les deux densités de courants. Cependant, la variation de l'énergie est beaucoup plus faible en diminuant la densité de courant au cours de l'électrolyse pour qu'elle soit toujours égale à j_{lim} . A titre d'exemple, pour une conversion de 99%, L'énergie estimée est de 45 kW h m^{-3} pour la

densité de courant la plus élevée alors qu'elle de l'ordre de 10 kW h m^{-3} lorsque on diminue la densité de courant au cours de l'électrolyse. L'expérience réalisée sous une densité de courant variable et toujours égale à la densité limite de l'espèce en solution est nettement plus efficace énergétiquement que celle réalisée avec une densité de courant. La différence de consommation énergétique entre les courbes (1) et (2) résulte de l'importance croissante de la réaction de dégagement d'oxygène lorsque la conversion augmente (c'est-à-dire lorsque i_{lim} diminue).

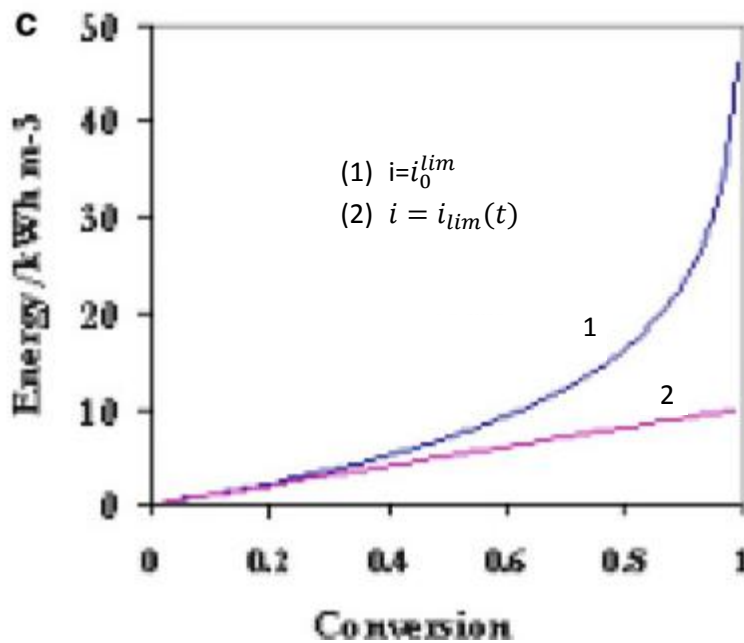


Figure II-1 : Variation de l'énergie consommée en fonction de la conversion (X) de la DCO pour deux conditions galvanostatiques différentes [1]. Conditions: $X=1 - \frac{DCO_t}{DCO_{t=0}}$, $S=1 \text{ m}^2$, $V=1 \text{ m}^3$, $k=2.10^{-5} \text{ ms}^{-1}$.

Référence Bibliographique

[1] A. Savall, Electrochemical Reactor Design for the Oxidation of Organic Pollutants, Encyclopedia of Applied Electrochemistry-Springer (2014), 578-585.

Annexe 3 : Plans d'expériences : rappels théoriques

III-1 Modèle mathématique

Pour traduire la dépendance de la propriété étudiée en fonction des facteurs retenus, des modèles polynomiaux du second degré sont choisis, soit pour k facteurs :

$$\hat{y}_i = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j X_{ij} + \sum_{j=1}^{k-1} \sum_{m=2}^k b_{jm} X_{ij} X_{im} + \sum_{j=1}^k b_{jj} X_{ij}^2 \quad \text{Equation III-1}$$

avec:

i: numéro de l'expérience, variant de 1 à N,

X_{ij} : niveau du facteur j à la i^{ème} expérience,

\hat{y}_i : valeur de la réponse calculée à la i^{ème} expérience,

b_0, b_j, b_{jm} et b_{jj} : coefficients du modèle.

Il existe toujours un écart, ou résidu (r_i) entre la valeur mesurée (y_i) et la valeur calculée à partir du modèle (\hat{y}_i), soit :

$$y_i = \hat{y}_i + r_i \quad \text{Equation III-2}$$

Deux raisons expliquent cet écart :

- la réponse y_i étant une variable aléatoire, sa mesure est entachée d'une erreur expérimentale pure désignée par e_i ;
- comme rien ne prouve que l'on ait choisi le bon modèle, il y a lieu d'envisager un écart systématique entre le modèle réel et le modèle postulé. Cet écart, désigné par Δ_i , est appelé « manque d'ajustement »

III-2 Evaluation de la qualité de l'ajustement

Les valeurs des coefficients sont estimées par la méthode des moindres carrés. L'évaluation de la qualité globale du modèle mathématique ajusté permet de savoir si ce modèle résume correctement les résultats des essais du plan d'expériences et cela à l'aide de quatre outils statistiques.

- La comparaison de la variance attribuable à la régression à la variance résiduelle, au moyen du test de Fisher. Pour ce faire, on calcule ainsi :

$$F_{\text{régression}} = \frac{\sum(\hat{y}_i - \bar{y})^2 / \nu_X}{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2 / \nu_R} \quad \text{Equation III-3}$$

avec :

\bar{y} : valeur moyenne des réponses mesurées,

ν_X : nombre de degrés de liberté (ddl) associé à la somme des carrés des écarts à la moyenne de la régression,

ν_R : nombre de degrés de liberté associé à la somme des carrés des résidus.

La valeur de ce rapport doit être supérieure à la valeur critique de Fisher à un niveau de confiance supérieur à 95% ($F_{0,05}(\nu_X, \nu_R)$) pour que la régression soit significative.

- Le coefficient de détermination de la régression multilinéaire R^2 est défini par le rapport de la dispersion des résultats, expliquée par le modèle, à la dispersion totale des résultats :

$$R^2 = \frac{\sum(\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2} \quad \text{Equation III-4}$$

Plus la valeur de R^2 est proche de l'unité, meilleur est l'ajustement.

- Le coefficient de détermination ajusté (R_A^2) est considéré pour tenir compte des degrés de liberté avec lesquels sont estimées les sommes des carrés des écarts à la moyenne. On définit R_A^2 par :

$$R_A^2 = 1 - \frac{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2 / \nu_R}{\sum(y_i - \bar{y})^2 / \nu_T} = 1 - \frac{\sum e_i^2 / \nu_R}{\sum(y_i - \bar{y})^2 / \nu_T} \quad \text{Equation III-5}$$

Dans l'expression III-5 ν_T désigne le nombre de degrés de liberté associé à la somme des carrés des écarts à la moyenne des réponses mesurées. Plus la valeur de R_A^2 est proche de l'unité, meilleur est l'ajustement.

- L'analyse graphique des résidus r_i permet de vérifier que ces derniers sont normalement distribués autour de zéro au moyen du diagramme de Daniel

III-3 Validation du modèle

Avant d'exploiter le modèle ajusté, il importe de le valider, c'est à dire vérifier que, dans tout le domaine d'étude, sa qualité prévisionnelle est bonne. Dans la pratique, deux méthodes de validation sont utilisées :

- l'analyse du manque d'ajustement,
- l'utilisation de points tests.

Analyse du manque d'ajustement

Elle nécessite une analyse de la variance qui consiste à évaluer et comparer entre elles les variances du manque d'ajustement, expérimentales et résiduelles. Ces variances ont, en désignant par v le nombre de degrés de liberté associé à une somme de carrés (SS), les expressions suivantes :

- variance résiduelle

$$SS_R/v_R = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 / v_R \quad \text{Equation III-6}$$

- variance expérimentale

$$SS_E/v_E = \sum (y_i - m_i)^2 / v_E \quad \text{Equation III-7}$$

Avec m_i : moyenne des réponses d'une expérience répliquée plusieurs fois, en général au centre du domaine.

- Variance du manque d'ajustement

$$SS_\Delta / v_\Delta$$

La somme des carrés de la variance due au manque d'ajustement (SS_Δ) et le nombre de degrés de liberté (v_Δ), qui lui est associé, sont calculés par différence :

$$SS_\Delta = SS_R - SS_E \quad \text{Equation III-8}$$

$$v_\Delta = v_R - v_E \quad \text{Equation III-9}$$

Le modèle est validé si la variance due au manque d'ajustement, est non significative, c'est à dire si la valeur du rapport F défini par :

$$F_\Delta = \frac{SS_\Delta / v_\Delta}{SS_E / v_E} \quad \text{Equation III-10}$$

est inférieure à la valeur critique de Fisher : $F_{0,05}(v_\Delta, v_E)$.

Validation par les points tests

Elle consiste à réaliser des expériences supplémentaires en des points situés à l'intérieur du domaine d'étude, et à comparer les valeurs mesurées à celles calculées à partir du modèle. Ce dernier est validé si les différences (Δy) entre les valeurs mesurées y_i et calculées \hat{y}_i ne sont pas statistiquement significatives. Plus précisément, le modèle est validé si les rapports t_{exp} sont inférieurs à la valeur critique de Student (au niveau de confiance 95 % pour ν_R degrés de liberté) :

$$t_{exp} = \frac{y_i - \hat{y}_i}{\sqrt{\sigma_{\Delta y}^2}} = \frac{y_i - \hat{y}_i}{\sqrt{\sigma_R^2(1 + dU)}} \quad \text{Equation III-11}$$

avec :

σ_R^2 : variance résiduelle calculée avec ν_R degrés de liberté,

dU : fonction de prédiction au point test considéré.

Il est à noter que certains spécialistes des plans d'expériences estiment que la première méthode de validation des modèles ajustés n'est pas suffisante en elle-même et conseillent de la conforter par une validation au moyen de points tests.

NOMENCLATURE

NOMENCLATURE

Liste des symboles

Le tableau suivant comprend la liste des principaux symboles utilisés dans tout ce travail, accompagnés des définitions et des unités les plus couramment utilisées.

Symbole	Définition	Unité
DCO	Demande Chimique en Oxygène	mg de O ₂ /L
DBO ₅	Demande Biologique en Oxygène	mg de O ₂ /L
MES	Quantité de Matière En Suspension	mg/L
COT	Carbone Organique Total	mg de C/L
E ⁰	Potentiel standard	V / ESH
v	Vitesse d'oxydation ou de réduction	mol/s.cm ²
F	Constante de Faraday	C/mol
S	Surface active de l'électrode	m ² ou cm ²
I	Intensité de courant	A
i	Densité de courant	A/m ² ou A/cm ²
Ø	Flux de diffusion	mol/m ² .s
k	Coefficient de transfert de matière	m/s
C	Concentration molaire ou massique	(mol/L ou mol/m ³) ou (mg/L)
V	Volume de la solution	L ou m ³
Q	Quantité du polluant adsorbé	mg de polluant/g d'adsorbant
m	Masse	g
E	Efficacité	%
k ₁	Constante de vitesse de pseudo-premier ordre	min ⁻¹
k ₂	Constante cinétique du deuxième ordre	g/mg.min
K _F	Constantes de Freundlich	(mg/g).(L/mg) ^{1/n}

K_L	Constante de Langmuir	(L/mg)
k_s	Constante apparente de premier ordre de la fraction du polluant désorbées lentement	min^{-1}
k_r	Constante apparente de premier ordre de la fraction du polluant désorbées lentement	min^{-1}
ΔG°	Variation d'enthalpie libre standard	kJ/mol
ΔH°	Variation d'enthalpie standard	kJ/mol
ΔS°	Variation d'entropie standard	kJ/mol.K
R	Constante des gaz parfaits	J/mol.K

Indices et exposants

Le tableau suivant comprend la liste des principaux indices et exposants utilisés dans tout ce travail.

lim	Limite
0	Initial
f	Final
ads	Adsorbé
r	Régénération
e	Equilibre ou électrolyse
des	Désorbé
a	Activation
pc	Polarisation cathodique

Abréviations

La liste des abréviations des termes les plus employés dans ce travail est donnée dans le tableau ci-dessous.

DDB	Diamant Dopé au Bore
ddp	Différence de potentiel
ESH	Electrode standard à hydrogène
ESM	Electrode au sulfate mercurieux
HPLC	Chromatographie Liquide Haute Performance
BET	Brunauer, Emmet et Teller
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
BM	Bleu de Méthylène

Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique

Résumé : Cette étude s'inscrit dans le cadre du traitement des polluants organiques présents à faibles concentrations dans les rejets industriels par le couplage adsorption-oxydation électrochimique. Les composés modèles étudiés sont le phénol et le bleu de méthylène. Il s'agit de séparer ces polluants par adsorption, trois adsorbants sont étudiés : charbon actif, Nyex® et sciure de bois puis régénérer les adsorbants par désorption tout en oxydant le composé organique. Les résultats obtenus ont montré que seule la sciure de bois est régénérée en totalité par polarisation. De plus, le traitement par polarisation conduit à l'activation des propriétés d'adsorption de la sciure (augmentation d'un facteur 4) due à une réduction électrochimique des fonctions chimiques de surface de la lignine. L'ensemble de ces résultats a montré que le couplage adsorption-électro-oxydation est prometteur pour dépolluer des solutions diluées.

Mots clés : régénération électrochimique, diamant dopé au bore, adsorption, traitement d'effluent

Treatment of dilute organic containing wastewater by coupling adsorption and electrochemical oxidation

Abstract: The aim of this study is the treatment of organic pollutants discharged in wastewater at low concentrations using the coupling adsorption–electrochemical oxidation. The compounds chosen as model are phenol and methylene blue. The aim is to separate pollutants by adsorption, three adsorbants were studied: activated carbon, graphite felt (Nyex®) and sawdust and to regenerate adsorbant by desorption while oxidizing electrochemically the organic compound. The results show that sawdust is the only one totally regenerated by polarization. Furthermore, the treatment by polarization leads to the activation of the sawdust adsorption properties (increase by a factor of 4) due to the electrochemical reduction of the chemical function of the lignin. All the results highlight that the coupling adsorption-electro-oxidation is promising for the treatment of diluted solutions.

Keywords: Electrochemical regeneration, boron doped diamond, adsorption, wastewater treatment.